

Kristallisation von Übergangsmetallphosphonaten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach: Chemie

Spezialisierung: Physikalische und Theoretische Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Manuel Wilke

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/innen:

1. Prof. Klaus Rademann
2. Prof. Erhard Kemnitz
3. Prof. Wolfgang Tremel

Tag der mündlichen Prüfung: 29.05.2017

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Literaturdiskussion	3
2.1 Koordinationspolymere	3
2.2 Metallphosphonate	7
2.2.1 Die strukturelle Diversität von Metallphosphonaten	7
2.2.2 Synthese von Metallphosphonaten	12
2.2.3 Eigenschaften und Anwendungen	13
2.2.4 <i>in situ</i> Untersuchungen	15
2.3 Mechanochemie	16
2.3.1 Theoretische Grundlagen	16
2.3.2 Mechanochemische Synthese	20
2.4 Strukturlösung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	23
2.4.1 Grundlagen	24
2.4.2 Die Schritte einer Strukturaufklärung aus PXRD-Daten	27
3 Materialien und Methoden	33
3.1 Chemikalien	33
3.2 Synthese von Metallphosphonaten	35
3.2.1 Mechanochemische Synthesen	35
3.2.2 Fällungsreaktionen und hydrothermale Synthesen	36
3.2.3 Synthese von Metallphenylphosphonaten	38
3.2.4 Synthese von Zink- <i>N</i> -(phosphonomethyl)glycinat Monohydrat . .	40
3.2.5 Synthese von Metallcarboxymethylphosphonaten	40
3.3 Analytische Methoden	43
3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	43
3.3.2 Einkristallstrukturanalyse	44
3.3.3 EXAFS-Spektroskopie	46
3.3.4 Raman-Spektroskopie	48
3.3.5 Elektronenbeugung	49

3.3.6	Elementaranalyse	50
3.4	<i>In situ</i> Untersuchungen von Reaktionsverläufen	51
3.4.1	<i>In situ</i> Untersuchungen mechanochemischer Reaktionen	51
3.4.2	<i>In situ</i> Untersuchungen von Fällungsreaktionen	52
4	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	<i>In situ</i> Untersuchungen von Reaktionsverläufen	53
4.1.1	Aufbauten für die <i>in situ</i> Untersuchungen mechanochemischer Synthesen	54
4.1.2	Aufbau für die <i>in situ</i> Untersuchungen von Fällungsreaktionen . .	59
4.2	Die Bildung von Cadmiumphenylphosphonaten	63
4.2.1	Synthese und Strukturlösung	63
4.2.2	Strukturbeschreibung	65
4.2.3	Mechanistische Studien	69
4.3	Die Bildung von Metallphenylphosphonaten mit Mangan, Cobalt und Nickel	77
4.3.1	Synthese und Strukturlösung	78
4.3.2	Strukturbeschreibung	81
4.3.3	Mechanistische Studien	85
4.4	Die Bildung von Kupfer(II)-phenylphosphonaten	93
4.4.1	Synthese und Strukturlösung	93
4.4.2	Strukturbeschreibung	96
4.4.3	Die Stapelfehler in Kupfer(II)-phenylphosphonaten	99
4.4.4	Mechanistische Studien von Fällungsreaktionen	103
4.4.5	Mechanistische Studien von mechanochemischen Reaktionen . . .	107
4.5	Die Bildung von Cer(IV)-bis(phenylphosphonat)	112
4.5.1	Synthese und Strukturlösung	112
4.5.2	Strukturbeschreibung	114
4.5.3	Mechanistische Studien	114
4.6	Die Bildung von Zink- <i>N</i> -(phosphonomethyl)glycinaten	119
4.6.1	Synthese und Strukturlösung	120
4.6.2	Strukturbeschreibung	120
4.6.3	Mechanistische Studien	122
4.7	Die Bildung von Metallcarboxymethylphosphonaten	126
4.7.1	Synthese und Strukturlösung	127
4.7.2	Strukturbeschreibung	131
4.7.3	Vergleich der Synthesemethoden	139
4.8	Zusammenfassende Diskussion	145
4.8.1	Synthese und Struktur der Metallphosphonate	145

4.8.2 Mechanistische Studien	147
5 Zusammenfassung	151
Literaturverzeichnis	153
Anhang	A1
Danksagung	A33
Publikationsliste	A35
Selbstständigkeitserklärung	A37

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ADT	automatisierte Beugungstomographie (automated diffraction tomography)
bipy	Bipyridin
CP	Koordinationspolymer (coordination polymer)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
dma	Dimethylamin
DMF	Dimethylformamid
EDXRD	energiedispersive Röntgendiffraktometrie (energy dispersive X-ray diffraction)
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer
EXAFS	erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur (extended X-ray absorption fine structure)
H ₂ bdc	Terephthalsäure (Benzoldicarbonsäure)
H ₃ pbc	Carboxyphenylphosphonsäure (phosphonobenzoic acid)
Hala	Alanin
ILAG	Ionen- und flüssigkeitsunterstütztes Mahlen (ion- and liquid-assisted grinding)
LAG	flüssigkeitsunterstütztes Mahlen (liquid assisted grinding)
PAA	Phosphonoessigsäure (phosphonoacetic acid)
PMG	<i>N</i> -(Phosphonomethyl)glycin
PTFE	Polytetrafluorethylen
NEXAFS	Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur (near-edge X-ray absorption fine structure)

MOF	Metallorganische Gerüstverbindung (metal-organic framework)
PCP	poröses Koordinationspolymer (porous coordination polymer)
phen	Phenanthrolin
PMMA	Polymethylmethacrylat
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (powder X-ray diffraction)
XANES	Röntgenabsorption-Nahkantenstruktur (X-ray absorption near-edge structure)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy)

1 Einleitung

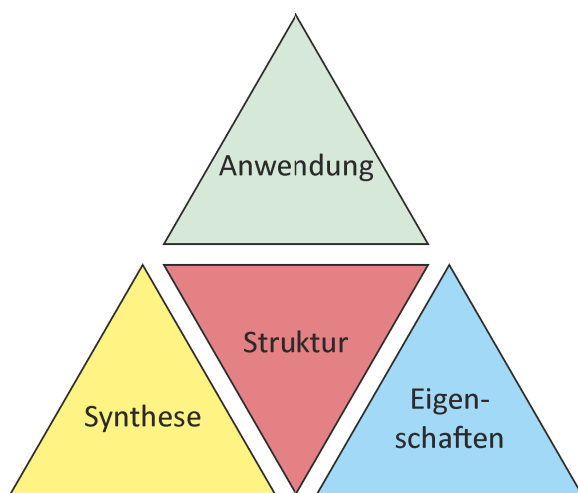


Abbildung 1.1: Zusammenhang zwischen der Synthese, der Struktur, den Eigenschaften und der Anwendung eines Materials.

Die zielgerichtete Darstellung von Materialien ist ein Ziel der Chemie. Die Synthese beeinflusst die Struktur einer Verbindung. Daraus ergeben sich die Eigenschaften eines Materials und wiederum seine Anwendung. Diese vier Bereiche hängen untrennbar miteinander zusammen (Abbildung 1.1). Für kristalline Materialien sind viele grundlegende Zusammenhänge bekannt, dennoch ist es heutzutage noch schwer, vor einem Experiment die Struktur und Eigenschaften einer neuen Verbindung vorherzusagen. Ein theoretischer Ansatz für die Lösung dieses Problem ist die computer-gestützte Kristallstruktur-Vorhersage. Ex-

perimentell ist es vor allem von Bedeutung, die Bildungsprozesse kristalliner Materialien besser zu verstehen. Um Reaktionspfade unter realistischen Bedingungen untersuchen zu können, sind *in situ* Untersuchungen unerlässlich.¹ Bei bekannten Syntheseparametern sind vorrangig Methoden notwendig, die Aufschluss über die gebildeten Strukturen geben. Im Idealfall sollten kristalline und amorphe Zustände untersucht werden.

Metallphosphonate gehören zur Klasse der metall-organischen Koordinationsverbindungen. Die flexiblen Koordinationsmodi der Phosphono-Gruppe erlauben eine große Vielfalt an möglichen Strukturen, die dargestellt werden können. Dies betrifft sowohl die Koordinationsumgebung am Metall als auch die Dimensionalität der Verbindung. Metallphosphonate liegen meistens als Koordinationspolymere vor. Die zahlreichen Möglichkeiten bei der Struktur führen zu einer hohen Zahl an potentiellen Anwendungen, erschweren jedoch auch die Vorhersage einer Reaktion.

Ziel dieser Arbeit ist deshalb nicht nur die Synthese neuartiger Metallphosphonat-Verbindungen, sondern auch die Untersuchung der Bildungsprozesse. Bei der Wahl der Metalle liegt der Fokus auf den divalenten Übergangsmetallen Mangan, Cobalt, Nickel,

Kupfer, Zink und Cadmium. Als Phosphonsäure soll zuerst Phenylphosphonsäure eingesetzt werden. Die Wahl dieser Metalle und des Liganden erlaubt es, die eigenen Ergebnisse mit bereits beschriebenen Ergebnissen aus der Literatur zu vergleichen. Für eine Erweiterung der gefundenen Ergebnisse, sollen später auch das tetravalente Cer als Metall sowie Phosphonoessigsäure und *N*-(Phosphonomethyl)glycin als Liganden eingesetzt werden.

Bei den Synthesen liegt der Fokus auf der mechanochemischen Umsetzung. Mechanochemische Synthesen sind schon lange bekannt, dennoch wurde erst in den letzten Jahren die Forschung daran intensiviert. Als energiesparende, schnelle, und nahezu lösungsmittelfreie Methode stellt sie eine umweltfreundliche Alternative zu den klassischen Synthesemethoden dar. Die mechanochemische Darstellung von Metallphosphonaten ist bislang unbekannt. Ein Ziel ist es deshalb, die Eignung der Mechanochemie zur Herstellung von Metallphosphonaten zu prüfen. Der Einsatz dieser neuen Methode könnte zu Strukturen führen, die auf anderen Wegen nicht oder nur schwer zugänglich sind. Für den Vergleich wird auch die Synthese aus Lösung angestrebt, sowohl unter Umgebungsbedingungen als auch hydrothermal. Zur Identifizierung der Verbindungen wird die Röntgenpulverdiffraktometrie verwendet. Diese Methode hat sich in den letzten Jahren etabliert, um die Strukturen kristalliner Verbindungen zu lösen. Um ein vollständiges Bild von den erhaltenen Strukturen zu bekommen, wird der Einsatz weiterer analytischer Methoden, wie Raman-Spektroskopie, Einkristallstrukturanalyse, EXAFS-Spektroskopie und Elektronenbeugung angestrebt.

Die Bildungsprozesse sollen *in situ* untersucht werden. Dafür wird die Entwicklung von Methoden angestrebt, mit denen sowohl kristalline Phasen über Röntgenpulverdiffraktometrie als auch amorphe Zustände über Raman-Spektroskopie detektiert werden können. Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung der Wärmeentwicklung bei einer mechanochemischen Reaktion mittels Thermographie. Mithilfe dieser Methoden sollen Erkenntnisse über die Bildung der Metallphosphonate gewonnen werden. Die *in situ* Untersuchung mechanochemischer Reaktionen würde zudem dazu beitragen, die Prozesse bei einer mechanisch initiierten Reaktion besser zu verstehen.

2 Literaturdiskussion

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen für die wichtigsten Bestandteile dieser Arbeit beschrieben. Dazu gehören die untersuchten Metallphosphonate, die zu den Koordinationspolymeren zählen. Die meistgenutzte Synthesemethode war die Mechanochemie. Die Strukturen der neu synthetisierten Metallphosphonate wurden aus den Röntgenpulverdaten aufgeklärt.

2.1 Koordinationspolymere

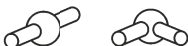



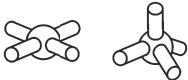




Funktionelle Stellen	Konnektoren	Linker
2		
3		
4		
5		
6		

Abbildung 2.1: Komponenten zum Aufbau von Koordinationspolymeren nach Referenz².

Der Begriff des Koordinationspolymers (coordination polymer, CP) wurde bereits in den 60iger Jahren eingeführt.² Doch erst die Entwicklung von CPs mit organischen Liganden dreißig Jahre später führte zu einer intensiven Forschung auf diesem Gebiet. Für solche Verbindungen wurde der Begriff der metall-organischen Gerüstverbindungen (metal-organic framework, MOF) geprägt.³ Nach einer IUPAC Empfehlung von 2013 sind Koordinationspolymere Koordinationsverbindungen mit sich wiederholenden Koordinationseinheiten in 1, 2 oder 3 Dimensionen.⁴ Die Verbindungen müssen nicht kristallin sein, sind es aber überwiegend. Weiterführende Begriffe sind das Koordinationsnetzwerk (ein

mindestens zweidimensionales CP) und metallorganische Gerüstverbindungen (ein Koordinationsnetzwerk mit organischen Liganden). Auch beschreibende Zusätze wie poröses Koordinationspolymer (porous coordination polymer, PCP) sind möglich. Der Begriff der organisch-anorganischen Hybridmaterialien wurde hingegen nicht empfohlen.

CPs lassen sich über einen modularen Aufbau aus Konnektoren und Linkern beschreiben.² Diese können eine unterschiedliche Anzahl und Anordnung an Bindungsstellen be-

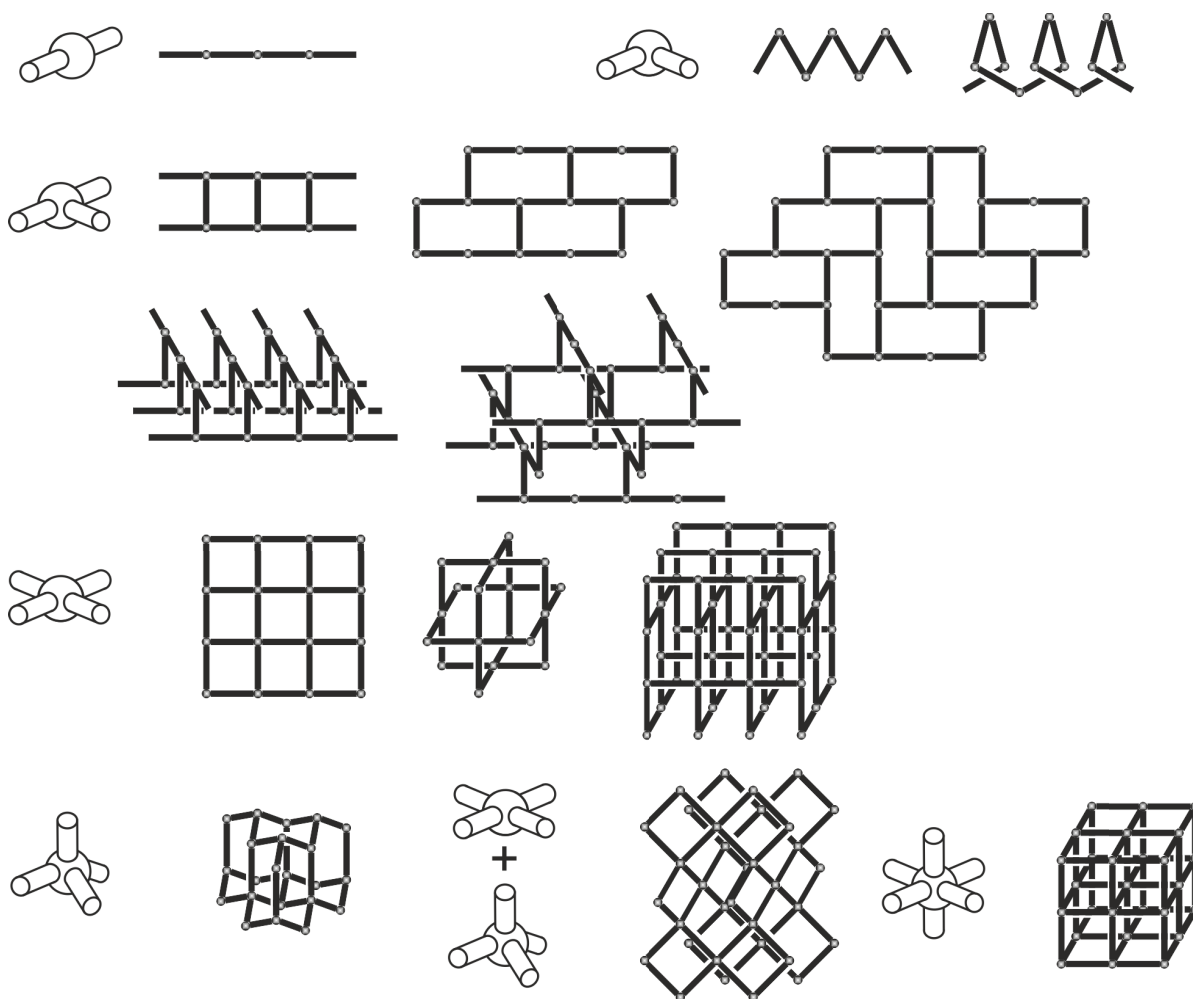


Abbildung 2.2: Mögliche Gerüste aus der Kombination von unterschiedlichen Konnektoren und linearen Linkern, nach Referenz².

sitzen (Abbildung 2.1) und ihre Kombination konstruiert die Struktur des Netzwerkes. In Abbildung 2.2 sind exemplarisch mögliche Strukturen aus der Kombination verschiedener Konnektoren mit einem linearen Linker dargestellt. Als Konnektoren fungieren Metalle. Die unterschiedlichen Koordinationszahlen und Valenzzustände führen zu einer Vielzahl von möglichen Geometrien (Abbildung 2.1), wobei auch verzerrte Varianten mögliche sind. Einige Metallionen weisen zudem variable Koordinationszahlen auf, bspw. Cu^{2+} oder Zn^{2+} .^{5,6} Die Art des Gerüsts lässt sich dann durch die Reaktionsbedingungen und die Wahl des Linkers beeinflussen. Die Linker lassen sich in vier Kategorien von Liganden aufteilen.² (i) Anorganische Liganden sind meist kleine Moleküle oder einzelne Atome mit negativer Ladung. Halogenid-, Cyanid- und Thiocyanat-Ionen können über die Verbrückung zweier Metallzentren als lineare Linker fungieren. Eine hohe strukturelle Diversität kann durch den Einsatz von Cyanometallat-Anionen erreicht werden.

(ii) Neutrale organische Liganden besitzen in der Regel zwei oder mehr Aminogruppen. (iii) Anionische organische Liganden können Carboxylate oder Phosphonate sein. (iv) Als kationische Liganden können quartäre Ammoniumverbindungen fungieren. Bei organischen Liganden ergibt sich aus der Struktur des Moleküls und der Anzahl an koordinativ verfügbaren Atomen die Zahl der funktionellen Stellen für die CP-Bildung. Neben den koordinativen Bindungen können zusätzliche Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, Metall-Metall-Bindungen, π - π -, CH- π -, elektrostatische und Van-der-Waals-Wechselwirkungen, zum Aufbau und der Stabilität der Netzwerke beitragen. CPs können zudem Hilfsreagenzien enthalten, bspw. Gastmoleküle, Templatmoleküle, Blockierungsliganden oder Gegenionen.²

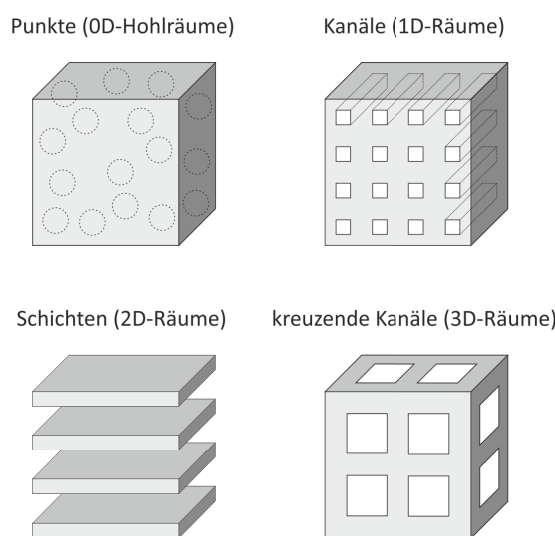


Abbildung 2.3: Klassifizierung von Koordinationspolymeren nach der Dimensionalität der aufgespannten Raumgeometrie, nach Referenz².

der ersten, zweiten und dritten Generation vorgenommen werden.⁸ Bei PCPs der ersten Generation ist das 3D Netzwerk nur stabil, solange die Poren mit Gastmolekülen gefüllt sind. Werden diese entfernt, kollabiert die 3D Struktur irreversibel. PCPs der zweiten Generation behalten ihre Struktur, auch wenn die Gastmoleküle entfernt werden. Sie gleichen damit anorganischen porösen Materialien, die auf kovalenten Bindungen basieren. Verbindungen der dritten Generation reagieren flexibel und dynamisch auf äußere Einflüsse, wie Licht, elektrische Felder und Gastmoleküle, durch eine reversible Änderung der Porenstruktur. Ein berühmtes Beispiel ist das MIL-53 genannte MOF $\text{Cr}(\text{OH})(1,4\text{-bdc})\cdot\text{L}_x$ ($1,4\text{-H}_2\text{bdc}$ = Terephthalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure), L = Lösungsmittelmolekül).⁹ MIL-53 besitzt ein Porensystem aus 1D Kanälen und eine sogenannte atmende Struktur. Die Maße der Kanalöffnung ändern sich deutlich, in Ab-

Neben der Einordnung der CPs nach der Dimension, in der die Koordinations-einheiten (Konnektoren und Linker) wiederholt werden (1D-3D), gibt es weitere Möglichkeiten, die gebildeten Netzwerke zu klassifizieren. Statt das gebildete Gerüst zu betrachten, kann auch die Raumgeometrie, die durch das Netzwerk aufgespannt wird, zur Einteilung benutzt werden (Abbildung 2.3). Dabei sind isolierte Hohlräume (0D), Kanäle (1D), Schichten (2D) oder kreuzende Kanäle (3D) möglich. MOFs können zudem nach der Dimensionalität des anorganischen Subnetzwerkes eingeteilt werden.⁷ Für poröse Koordinationspolymere kann eine weitere Einteilung nach ihrem Wirt-Gast-Verhalten in PCPs

hängigkeit von der Anwesenheit und der Art der Gastmoleküle. Am deutlichsten ist der Unterschied zwischen der wasserfreien (16.83 Å x 13.04 Å) und der hydratisierten Form (19.69 Å x 7.85 Å). Auch die Zellparameter und Röntgenpulverdiffraktogramme weichen deutlich voneinander ab.

Konventionell werden CPs nasschemisch durch elektrisches Heizen der Reaktionslösung, sowohl bei Luftdruck als auch solvothermal, hergestellt.¹⁰ Solvothermale Synthesen sind definiert als Reaktionen in geschlossenen Gefäßen, die unter autogenem Druck bei einer Temperatur über dem Siedepunkt des Lösungsmittels durchgeführt werden.¹¹ Ist das Lösungsmittel Wasser, wird meistens der Begriff hydrothermal verwendet. Daneben wurden Syntheserouten bei niedrigen Temperaturen entwickelt.¹² Einige Verbindungen können auch durch einfaches Zusammengeben der Eduktlösungen bei Raumtemperatur dargestellt werden.¹³ Für die Synthese von CPs wurden auch viele alternative Methoden erfolgreich eingesetzt.¹⁰ Nicht-klassische Methoden erlauben den Zugang zu Produkten und Morphologien, die sonst nicht darstellbar sind und sind häufig ökonomischer durch eine Verkürzung der Reaktionszeit, einen geringeren Energieverbrauch und weniger Abfall. Etabliert ist die mechanochemische Synthese von CPs.¹⁴ Als Linker werden Carboxylate oder quartäre Ammoniumverbindungen eingesetzt. Eine detaillierte Beschreibung der Mechanochemie erfolgt in Kapitel 2.3. Mikrowellen-assistierte Synthesen von CPs erlauben schnelle Reaktionen, hohe Ausbeuten, Phasenreinheit und die Einstellung der Kristallitgröße.¹⁵ Nachteile sind jedoch die unterschiedlichen Mikrowellenöfen, die genutzt werden und die sich in ihren Einstellungsmöglichkeiten unterscheiden, was die Reproduzierbarkeit erschwert. In der Sonochemie werden durch Ultraschall akustische Kavitäten im Lösungsmittel erzeugt, welche wachsen und bei einer kritischen Größe schließlich kollabieren. Dabei entstehen lokal sehr hohe Temperaturen (5000 K bis 25 000 K) und Drücke, die eine chemische Reaktion auslösen können.¹⁶ Diese lokalen, kurzlebigen Ereignisse stellen eine ungewöhnliche Syntheseumgebung dar und können somit zu anderen Produkten oder anderen Eigenschaften (bspw. Kristallitgröße, Morphologie, Adsorptionsfähigkeit) führen als konventionelle Synthesen.¹⁰

CPs haben ein großes Potential in der Anwendung, bspw. bei der Gasadsorption, Gas-trennung sowie Gasspeicherung, in der Katalyse oder als Ionenaustauscher und Nanoreaktoren.^{2,7,17,18} Vielfältig untersucht ist die Eignung der CPs als Wasserstoffspeicher.^{19,20} Für die Katalyse existieren in CPs fünf potentielle aktive Zentren: (i) das metallorganische Gerüst, (ii) die Metallionen oder Liganden des CPs, (iii) koordinativ ungesättigte Stellen an den Metallzentren, (iv) Metall-Komplexe in supramolekularen porösen CPs oder (v) Metall- bzw. Metalloxidnanopartikel, die als Gäste in CPs eingebaut sind.¹⁷ Bei CPs mit organischen Linkern stellt jedoch die geringe thermische Stabilität (500 °C bis 600 °C), verglichen mit der von Zeolithen (ca. 1000 °C), noch ein Problem dar.

2.2 Metallphosphonate

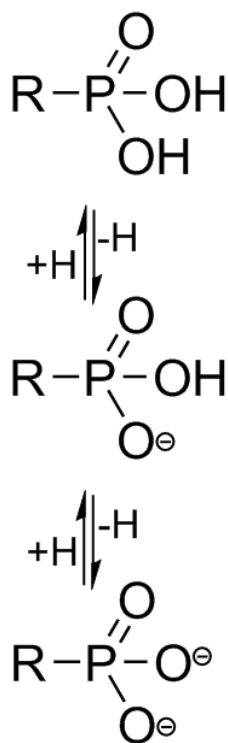


Abbildung 2.4: Arten des Phosphonat-Liganden.

Metallphosphonate setzen sich aus einem oder mehreren Metallen und daran koordinierten Phosphonat-Liganden zusammen. Phosphonat-Liganden sind in der Regel die Anionen der Phosphonsäure $(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}-\text{R}$ (R = organischer Rest), aber auch die neutrale Phosphonsäure kann als Ligand fungieren (Abbildung 2.4). Als organischer Rest sind praktisch alle Kohlenstoffverbindungen denkbar, was eine große Bandbreite an Verbindungen und Funktionalitäten erlaubt.²¹ Aufgrund des Koordinationsverhaltens des Phosphonat-Liganden sind die meisten Metallphosphonate Koordinationspolymere. Die ersten Vertreter, Zirkonium(IV)-hydroxymethylphosphonat $(\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ und Zirkonium(IV)-phenylphosphonat $(\text{Zr}(\text{O}_3\text{PPh})_2, \text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5)$, wurden von Alberti *et al.* 1978 synthetisiert.²² Eine zweidimensionale Schichtstruktur wurde vermutet. Erst 1993 konnte die Struktur von Zirkonium(IV)-phenylphosphonat mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (powder X-ray diffraction, PXRD) aufgeklärt und die Schichtstruktur bestätigt werden.²³ Metallphosphonate werden häufig nach der Valenz der Metallzentren unterteilt. Anfangs lag der Schwerpunkt in der Forschung auf tetravalenten Metallphosphonaten, vor allem mit $\text{Zr}(\text{IV})$ und $\text{Hf}(\text{IV})$.²⁴ Die erste erfolgreich aufgeklärte Struktur ist jedoch die des Mangan(II)-phenylphosphonat Monohydrats $\text{Mn}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²⁵ und in der jüngeren Vergangenheit wurde die Forschung an divalenten Metallphosphonaten intensiviert.

2.2.1 Die strukturelle Diversität von Metallphosphonaten

Die Koordinationschemie des Phosphonat-Liganden ermöglicht eine Vielzahl an Strukturen aufgrund der großen Anzahl an potentiellen Koordinationsmodi der Phosphono-Gruppe. Abbildung 2.5 gibt eine Übersicht möglicher Koordinationsmodi, in Übereinstimmung mit der Harris-Notation.²⁶ Bei dieser Notation stehen Zahlen für den Koordinationsmodus $\text{X.Y}_1\text{Y}_2\text{Y}_3$. Die erste Zahl vor dem Punkt (X) gibt dabei die Summe der gebundenen Metallatome an, während jede Zahl hinter dem Punkt (Y) die Anzahl an gebundenen Metallatomen für den jeweiligen Donor anzeigt. Es konnten Metallphosphonate aller Dimensionalitäten (0D-3D) dargestellt werden. Die Phosphonat-Gruppe hat jedoch eine große Tendenz zur Ausbildung von CPs mit Metallionen. Wenn der organische Rest des Phosphonat-Liganden keine koordinative Funktionalität besitzt, blockiert

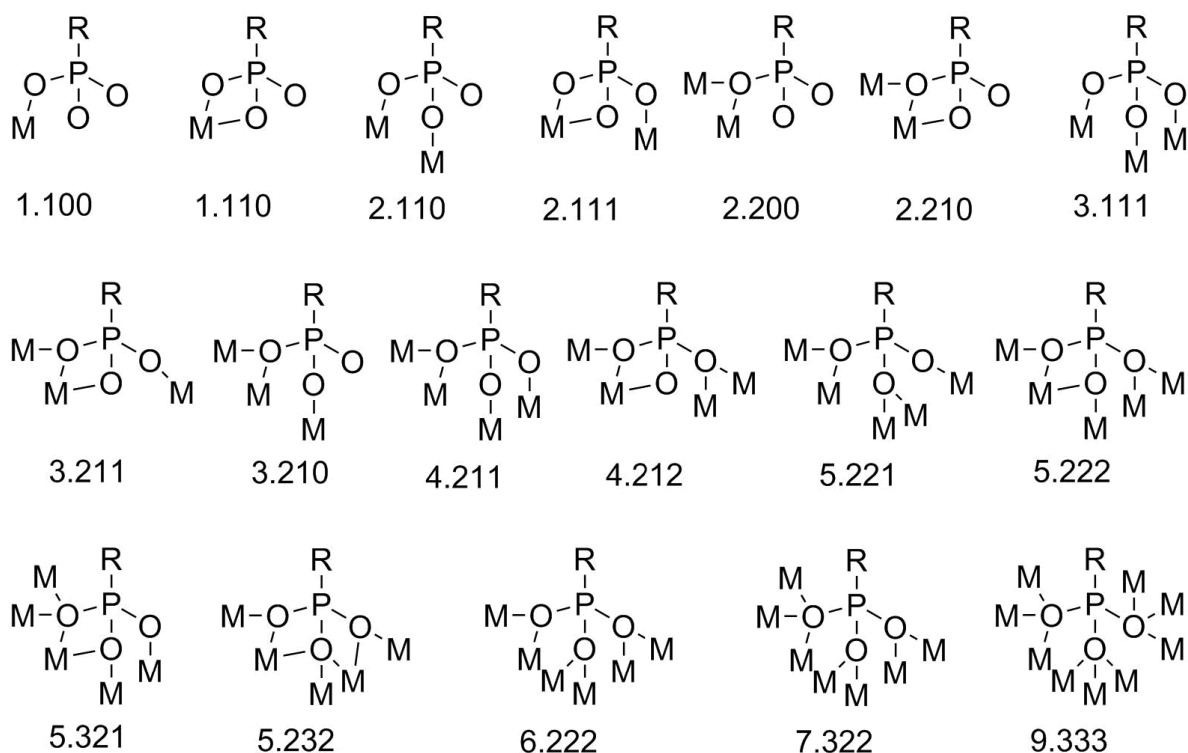


Abbildung 2.5: Mögliche Koordinationsmodi des Phosphonat-Liganden nach Referenz²⁷. Die Koordinationsnotation folgt der von Harris *et al.*²⁶

er eine Raumrichtung. Aus diesem Grund sind 2D Metallphosphonate sehr weit verbreitet.

0D molekulare Metallphosphonate

Molekulare Metallphosphonate können einkernige Komplexverbindungen oder Metallcluster mit mehr als 20 Metallzentren sein.²⁷ Um 0D Metallphosphonate darzustellen, muss die Tendenz der Phosphono-Gruppe, mehrere Metallzentren miteinander zu verbinden und somit CPs auszubilden, verhindert werden. Drei Strategien werden dabei hauptsächlich benutzt.²⁷ (i) Der Synthese wird ein Hilfsligand zugegeben, der an das Metallzentrum koordiniert und somit Koordinationsstellen blockiert. Der Zusatz von 3,5-di-*tert*-Butylpyrazol in der Reaktion von Kupfer(II)-acetat Dihydrat mit *tert*-Butylphosphonsäure führt zur Synthese der vierkernigen Verbindung $[\text{Cu}_2(3,5\text{-}t\text{-Bu}_2\text{PzH})_2(t\text{-BuPO}_3)_2]_2$ (Abbildung 2.6).²⁸ Der Hilfsligand blockiert dabei nicht nur Koordinationsstellen am Cu^{2+} , sondern verhindert auch die Agglomeration der vierkernigen Cluster. Weitere eingesetzte Liganden sind 3,5-Dimethylpyrazol und 2,2'-Bipyridin (bipy).^{29,30} (ii) Der Einsatz von Phosphonat-Liganden mit einem sterisch anspruchsvollem organischen Rest kann zur Erzeugung von molekularen Metallphosphonaten genutzt werden. Beispi-

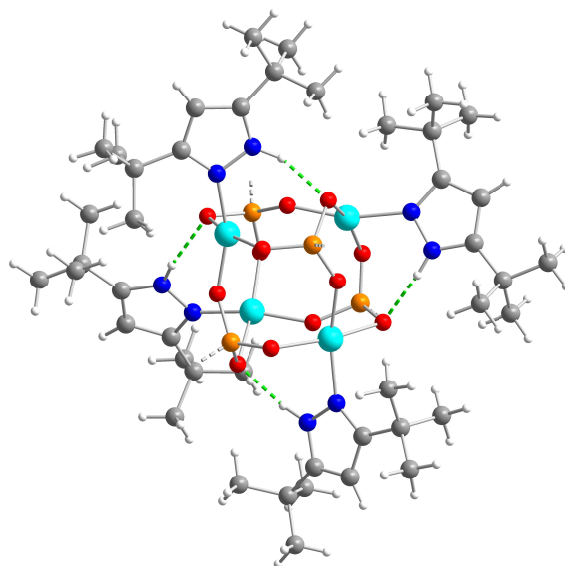


Abbildung 2.6: Struktur des vierkernigen Clusters $[\text{Cu}_2(3,5\text{-}t\text{-Bu}_2\text{PzH})_2(t\text{-BuPO}_3)_2]_2$.²⁸ Wasserstoffbrückenbindungen sind durch grüne Linien gekennzeichnet. Die *tert*-Butyl-Gruppe am Phosphonat wurde zur besseren Übersicht weggelassen. Ihre Position ist durch die graue, gestrichelte Bindung angedeutet. Türkis: Kupfer, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

le sind *tert*-Butyl- oder Triphenylbutyl-Reste.^{29,31} Die Polymerisation wird durch die Raum beanspruchenden Reste verhindert. (iii) Eine weitere Möglichkeit ist die Cluster-Expansions-Strategie. Dabei wird ein Metall-Komplex mit diversen labilen Liganden als Metall-Precursor eingesetzt. Der labile Ligand hat weniger Koordinationsstellen als der Phosphonat-Ligand. Wird er nun durch diesen ausgetauscht, bleibt der Kern des Metallkomplexes unverändert, aber mehrere solcher Komplexe sind über den Phosphonat-Liganden miteinander verbunden. Es entsteht ein mehrkerniges molekulares Metallphosphonat.^{32,33}

Eine weitere Möglichkeit für einkernige molekulare Metallphosphonate wurde von Slepokura *et al.* realisiert.³⁴ Die isomorphen Verbindungen $[\text{M}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}$) können durch das Zusammengeben der wässrigen Lösung von Phosphonoessigsäure ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}$) und der entsprechenden Metallchlorid-Lösung bei Umgebungsbedingungen dargestellt werden. Der Carboxymethylphosphonat-Ligand ist nur einfach deprotoniert und bindet als zweizähniger Chelat-Ligand an das Metallzentrum. Zwei solcher Liganden liegen in einer Ebene und zwei Wassermoleküle komplettieren die Koordination des Metall-Ions. Die Polymerisierung wurde hier demnach durch den Protonierungsgrad des Phosphonat-Liganden sowie über das Metall/Ligand-Verhältnis verhindert.

1D Metallphosphonate

Wie bei den molekularen Metallphosphonaten, muss zur Herstellung von Metallphosphonaten mit einer eindimensionalen Kettenstruktur die Polymerisierung der Metallzentren verhindert werden, jedoch in nur zwei Raumrichtungen. Dafür gibt es drei etablierte Methoden. (i) Eine Möglichkeit ist die Zugabe von Hilfsliganden zur Synthese, bspw. 1,10-Phenanthrolin (phen) oder 2,2'-Bipyridin, die an das Metallzentrum koordinieren und dadurch eine Raumrichtung blockieren.^{35,36} In Abbildung 2.7 ist die Kettenstruktur der Verbindung $[Y(L)(phen)(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O$ ($H_3L = m\text{-HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{PO}_3\text{H}_2$)³⁵ dargestellt.

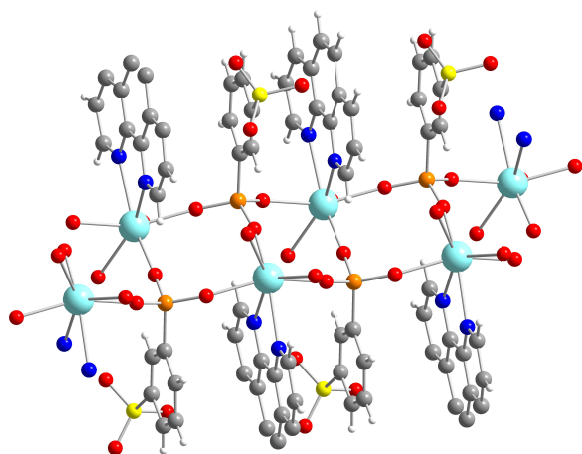


Abbildung 2.7: Kettenstruktur der Verbindung $[Y(L)(phen)(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O$.³⁵ Hellblau: Yttrium, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, gelb: Schwefel, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

(ii) Die Verwendung von Phosphonat-Liganden, die zusätzliche funktionelle Gruppen besitzen, die an das Metallzentrum koordinieren können, kann ebenfalls zur Synthese von 1D Metallphosphonaten führen.^{37–39} Als Chelat-Ligand bindet das Phosphonat-Ion an zwei oder mehr Koordinationsstellen am Metallzentrum. Das organische Rückgrat verhindert dann eine weitere Polymerisation. (iii) Eine weitere Möglichkeit ist die Steuerung des Protonierungsgrades der eingesetzten Phosphonsäure und somit auch des Metall zu Phosphonat-Ligand Verhältnisses.^{40–43} Die protonierten Sauerstoffatome der Phosphono-Gruppe haben eine geringere Tendenz an das Metallzentrum

zu koordinieren. Durch die höhere Anzahl an Liganden wird mehr Raum beansprucht, was zur Blockierung von Raumrichtungen führen kann.

2D Metallphosphonate

Die übliche Struktur für Metallphosphonate sind Schichten. Das Zentralmetall bildet mit der koordinierenden Phosphono-Gruppe anorganische Schichten aus, während der organische Rest in den Schichtzwischenraum ragt. Beim organischen Rest handelt es sich typischerweise um Alkyl- oder Aryl-Gruppen, welche die Schichten über Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbinden.^{24,44,45} Solche Metallphosphonate bilden für gewöhnlich eine homologe Reihe, innerhalb derer die gleiche anorganische Schicht bei unterschiedlichen Phosphonat-Liganden gebildet wird. Lediglich der Abstand und eventuell die Schichtstapelung ändern sich aufgrund des anderen organischen Restes. Für gleiche Metalltypen

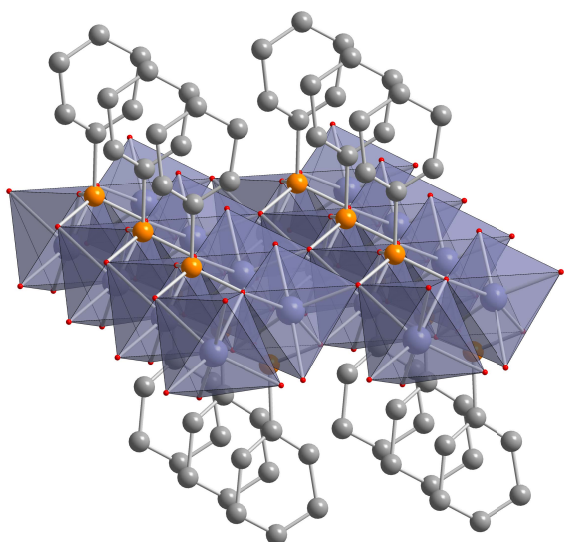


Abbildung 2.8: Schichtstruktur des 2D Metallphosphonats $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$.⁵² Lila Oktaeder: ZnO_6 , lila: Zink, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff.

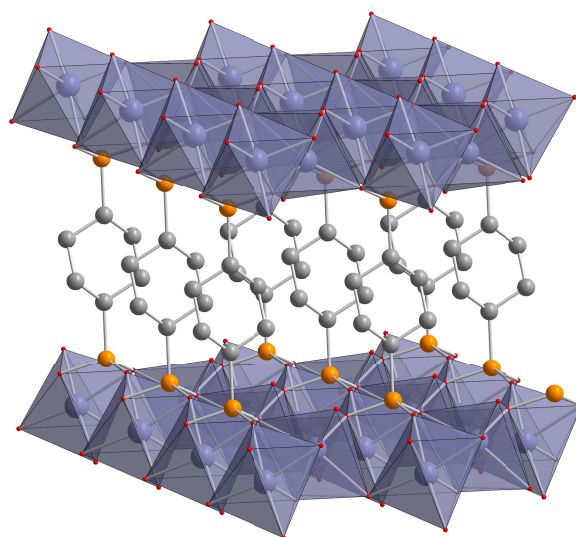


Abbildung 2.9: Von Säulen getragene Struktur des 3D Metallphosphonats $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.⁵³ Lila Oktaeder: ZnO_6 , lila: Zink, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff.

bilden sich meist isomorphe Strukturen aus. Für tetravalente Metalle können Verbindungen dieser Reihe für gewöhnlich mit der Formel $\text{M}(\text{IV})(\text{O}_3\text{PR})_2$ (R = organischer Rest) beschrieben werden.^{46,47} Divalente Metallphosphonate besitzen meist ein Metall zu Ligand-Verhältnis von 1:1 und bilden Monohydrate mit der Formel $\text{M}(\text{II})(\text{O}_3\text{PR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus (Abbildung 2.8).^{25,44,48} Für Erdalkalimetalle existieren auch Verbindungen mit einem Metall zu Phosphonat-Ligand-Verhältnis von 1:2.^{48–50} Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von 2D-Strukturen durch die Verbindung von 1D Metallphosphonat-Ketten durch einen weiteren Liganden, bspw. 4,4'-Bipyridin.⁵¹

3D Metallphosphonate

Es existieren zwei Arten von 3D Metallphosphonaten: (i) von Säulen getragene oder auch kompakte, geschichtete Metallphosphonate und (ii) offene Gerüststrukturen.⁵⁴ Von Säulen getragene Metallphosphonate bestehen aus anorganischen Schichten, vergleichbar mit denen der 2D Metallphosphonate. Diese Schichten sind jedoch durch ein Diphosphonat kovalent miteinander verbunden.^{53,55–57} Offene Gerüststrukturen besitzen dagegen eine echte Porosität, wie isolierte Poren oder Kanäle.^{58–60}

In Abbildung 2.9 ist die von Säulen getragene Struktur des Zinkphenylbis(phosphonat) Dihydrats $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gezeigt.⁵³ Die anorganische Schicht, gebildet aus dem Zn^{2+} -Ion und den koordinierenden Phosphono-Gruppen, besitzt die gleiche Struk-

tur wie sie auch bei dem zweidimensionalen Zinkphenylphosphonat Monohydrat ausgebildet wird. Diese Schichten sind hier aber durch den Phenyl-Ring und die zweite Phosphono-Gruppe kovalent miteinander verbunden. 3D Gerüste dieser Art sind normalerweise nicht porös.⁵⁴ Eine höhere Porosität kann durch den Austausch einiger Diphosphonat-Liganden mit Phosphat- oder Monophosphonat-Liganden erreicht werden.⁵⁵ Von Säulen getragene Metallphosphonate können auch mit Monophosphonaten gebildet werden, wenn der organische Rest eine zur Koordination geeignete funktionelle Gruppe besitzt.^{61,62}

Das erste beschriebene Metallphosphonat mit einer offenen Gerüststruktur konnte aus Kupfer und dem Monophosphonat Methylphosphonsäure gebildet werden.⁶³ In β -Cu(O₃PCH₃) sind CuO₅-Pyramiden direkt und über die Phosphono-Gruppe miteinander verknüpft, wodurch eindimensionale Kanäle entstehen, in welche die Methyl-Gruppe ragt. Üblicherweise werden jedoch Liganden mit zwei^{64,65} oder mehr Phosphono-Gruppen eingesetzt.⁶⁴⁻⁶⁷ Auch Phosphonsäuren, die zusätzliche Koordinationsfunktionen beinhalten, wie Pyridyl-⁶⁸ oder Carboxyl-Gruppen,⁶⁹ können zum Aufbau der offenen Gerüststrukturen genutzt werden.

2.2.2 Synthese von Metallphosphonaten

Metallphosphonate werden üblicherweise aus wässriger Lösung hergestellt. Für die meisten Synthesen sind höhere Temperaturen oder solvothermale Bedingungen notwendig, um kristalline Pulver oder Einkristalle zu generieren.^{24,70,71} Für Metallphosphonate mit divalenten Metallen existieren Synthesen bei Raumtemperatur.^{34,44,48,72,73} Die Synthese bei Umgebungsbedingungen oder hydrothermal durchzuführen, kann, bei sonst gleichen Syntheseparametern, einen Einfluss darauf haben, welches Produkt gebildet wird.³⁸ Nur wenige Synthesen von Metallphosphonaten mittels alternativer Methoden wurden beschrieben (Mikrowellen-assistiert,^{74,75} Wachstum in Alginat-Gel⁷⁶). Die Arbeitsgruppe von Norbert Stock entwickelte eine Hochdurchsatz-Methode für solvothermale Synthesen.⁷⁷ In einen Reaktorblock aus Stahl sind mehrere, mit Polytetrafluorethylen (PTFE) ausgekleidete, Kammern eingelassen. Diese Kammern werden automatisch mit den pulverförmigen Edukten und den Lösungsmitteln befüllt. Der Reaktorblock wird verschlossen und in einen Ofen gestellt, wo dann die solvothermalen Synthesen stattfinden. Die Produkte werden automatisch abfiltriert und ohne weitere Bearbeitung untersucht, für gewöhnlich mit PXRD.⁷⁸ Neben anderen Systemen wurde auch die Synthese von Metallphosphonaten untersucht.^{77,79} Um den Einfluss des pH-Wertes und der Temperatur untersuchen zu können, wurde ein Temperaturgradient-Reaktorsystem entwickelt.⁸⁰ Es konnte gezeigt werden, dass höhere Temperaturen zu dichteren Strukturen und einem höheren Anteil an Metallzentren im Produkt führen. Ein höherer pH-Wert führt zu

einem geringeren Protonierungsgrad der Phosphonat-Liganden und somit ebenfalls zu dichteren Strukturen.

2.2.3 Eigenschaften und Anwendungen

Aufgrund ihrer strukturellen Diversität haben Metallphosphonate vielfältige potentielle Anwendungsmöglichkeiten bspw. als Gasspeicher, in der Katalyse, als Protonenleiter, als Korrosionsschutz oder in der magnetischen Kühlung.^{27,81}

Metallphosphonate mit einer offenen Gerüststruktur werden meist auf ihre Gasadsorptionseigenschaften getestet. Das Zinkcarboxyphenylphosphonat $\text{Zn}(\text{pbc})_2 \cdot \text{Hdma} \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H_3pbc = 4-Carboxyphenylphosphonsäure, dma = Dimethylamin) zeigt ein mikroporöses Adsorptionsverhalten für Wasser und Methanol, während nahezu keine Porosität für Ethanol detektiert werden kann.⁶ Das Gerüst hat demnach eine Größenselektivität für Alkohole. Auch die Koordinationssphäre des Zentralmetalls kann zu einer Selektivität bei der Adsorption führen. Das Nickel(II)-*N,N'*-piperazinbis(methylphosphonat) Ni-STA-12 besitzt eine sehr große Porosität und zeigt für verschiedene Gase unterschiedliche Adsorptionseigenschaften.⁸² Bei 77 K ist die Aufnahme für Kohlenstoffmonoxid mit 5 mmol g^{-1} deutlich höher als die für Wasserstoff mit 2 mmol g^{-1} . Die CO-Moleküle können möglicherweise an allen offenen Stellen am Ni^{2+} -Ion adsorbieren, während die H_2 -Moleküle nur an den zugänglichsten Stellen adsorbiert werden. Neben der Struktur des Gerüsts, kann auch die Partikelbeschaffenheit einen Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften haben. Für das Nickel(II)-hexamethyldiamin-*N,N,N',N'*-tetrakis(methylphosphonat) wird eine von Säulen getragene Struktur vermutet.⁸³ Bei der Adsorption von Stickstoff zeigt es Mikroporosität sowie eine Inter-Partikel-Mesoporosität.

Zudem ist dieses Nickel(II)-phosphonat auch katalytisch aktiv.⁸³ Bei Zugabe kleiner Mengen der Verbindung zu einer wässrigen Lösung von 4-Nitrophenol und Natriumborhydrid erfolgt die quantitative Reduktion der Nitro-Gruppe. Es entsteht 4-Aminophenol. Ohne den Katalysator kann nahezu keine Umsetzung beobachtet werden. Durch Übergangsmetalle im Metallphosphonat lassen sich weitere organische Reaktionen katalysieren. Ein Cobalt(II)-3-pyridylmethylphosphonat mit offener Gerüststruktur katalysiert die Epoxidierung von Olefinen in der Anwesenheit von Luft und Isobutanal.⁶⁸ Das Material kann als heterogener Katalysator eingesetzt werden und verlor während der fünf Wiederholungen nichts von seiner Aktivität. Cobalt(II)-phosphonate ($\text{Co}(\text{O}_3\text{PR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) mit einer Schichtstruktur wurden auf ihre Eignung als Wasser-Oxidation-Katalysator getestet.⁸⁴ Es konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität vom organischen Rest R abhängt, wobei das Cobalt(II)-methylphosphonat ($\text{R} = \text{CH}_3$) die höchste Aktivität zeigte. Die Cobalt(II)-phosphonate waren jedoch nicht stabil in der Phosphonat-gepufferten Lösung. Die Durchführung in der wassergesättigten ionischen

Flüssigkeit [BMIM][PF₆] (BMIM = 1-Butyl-3-methylimidazolium) führte zu einer deutlichen Verbesserung der Stabilität.

Materialien mit einer Protonenleitfähigkeit über $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ sind von Interesse als Festkörperelektrolyten.⁴⁶ Zirkonium(IV)-phosphonate wurden schon früh auf ihre Eignung als Protonenleiter getestet. Einen Durchbruch brachte der Einbau von aciden Sulfat-Gruppen in die Schichtstruktur. So weist $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{0.97}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})_{1.03} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei einer Temperatur von 100°C und einer relativen Luftfeuchte von 60 % eine Leitfähigkeit von $7.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ auf.⁸⁵ Auch Phosphonate mit divalenten Metallen wurden untersucht. Das 2D Zink-1,3-5-benzotriphosphonat $\text{Zn}_3(\text{btp})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde via Impedanzspektroskopie, bei 25°C und einer relativen Luftfeuchte von 98 %, untersucht.⁸⁶ Die Leitfähigkeit ist mit $3.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ vergleichsweise gering, dafür konnte jedoch gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie für den Protonentransfer sehr niedrig ist. Der Schichtzwischenraum ist sehr polar durch die Sauerstoffatome der Phosphono-Gruppen und Wassermoleküle, die als Liganden an einem Zn^{2+} -Ion koordiniert sind. Diese Gruppen führen zu einer geordneten Kettenformation der Wassermoleküle im Schichtzwischenraum und diese Anordnung erlaubt einen Grotthuß-Protonentransfer. Bei diesem Transfer bewegen sich keine Ionen, sondern sich neu ausrichtende Wasserstoffbindungen transportieren die Ladung.⁸⁷ Dieser Mechanismus ist sehr schnell und meistens der Grund für niedrige Aktivierungsenergien bei Protonenleitern. Eine weitere Möglichkeit, um gute Protonenleitfähigkeiten zu generieren, ist die Synthese von 3D Metallphosphonaten mit 1D-Kanälen, in die Lösungsmittelmoleküle eingelagert werden können. Solche Gerüste aus Lanthanoiden und 2-Hydroxyphosphonoessigsäure zeigen, bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchte von 98 %, eine Leitfähigkeit bis $3.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei einer niedrigen Aktivierungsenergie.⁶⁰ Noch höher ist die Leitfähigkeit bei einem solchen Gerüst bestehend aus Magnesium und einer Tetraphosphonsäure ($1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) bei gleichen Bedingungen.⁸⁸ In all diesen Fällen wird ein Grotthuß-Protonentransfer angenommen und die Höhe der Leitfähigkeit ist abhängig von Art und Anzahl der sich in den Kanälen befindenden Lösungsmittelmoleküle.

Speziell für molekulare Metallphosphonate ist die Anwendung als magnetische Kühler eine Möglichkeit. Der magnetokalorische Effekt wurde 1981 entdeckt.⁸⁹ Er besagt, dass die Änderung eines externen Magnetfeldes zu einer Temperaturänderung in geeigneten Materialien führen kann. Für potentielle Anwendungen sind demnach Materialien vonnöten, die schnell auf eine Magnetisierung und Demagnetisierung reagieren. Heteronukleare molekulare Metallphosphonate mit 3d und 4f Metallen weisen solche Eigenschaften auf.^{90–92}

2.2.4 *in situ* Untersuchungen

Für ein Calciumaminoethylphosphonat und ein Kupfer(II)-phosphonoethylsulfonat wurde jeweils die Synthese *in situ* untersucht.^{75,93} Als Reaktor fungierte ein Kulturröhrchen (5 mL) aus Glas der Marke Schott Duran (Duran Group GmbH, Wertheim, Deutschland), welches in einem spezialgefertigten Reaktorsystem durch ein externes Thermostat beheizt wurde.⁹⁴ Die Reaktionen wurden mittels energiedispersiver Röntgendiffraktometrie (energy dispersive X-ray diffraction, EDXRD) untersucht. Die Zeitauflösung betrug 60 s.

Bei der hydrothermalen Synthese des Calciumphosphonats $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ bei 130 °C bildet sich intermediär das Calciumphosphonat $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.⁹³ Aufgrund der Daten wurde eine Festkörper-Festkörper-Umwandlung vermutet. Das Intermediat scheint kinetisch favorisiert zu sein, während das Produkt thermodynamisch bevorzugt ist.

Auch bei der *in situ* Untersuchung der Synthese des Kupfer(II)-phosphonoethylsulfonats $[\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei 90 °C wurde die Bildung eines Intermediates beobachtet.⁷⁵ Es unterscheidet sich vom Produkt durch den Einbau eines weiteren Wassermoleküls. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150 °C führt zudem zu einer weiteren Umwandlung des Produktes in das entsprechende Monohydrat.

In beiden Studien konnten demnach Intermediate gefunden werden, die sich durch den Einbau kleiner Moleküle vom Produkt unterscheiden.

2.3 Mechanochemie

Mechanochemie ist ein Teilgebiet der Chemie, das sich mit den chemischen und physikochemischen Umwandlungen von Stoffen durch den Effekt der mechanischen Energie befasst.⁹⁵ Mit der Verreibung von Zinnober in einem Kupfermörser und mit einem Kupferpistill zur Gewinnung von Quecksilber wurden bereits vor über 2000 Jahren mechanochemische Synthesen durchgeführt.⁹⁶ Dennoch dauerte es bis in die Neuzeit, ehe sich die Mechanochemie als alternative Synthesemethode etablieren konnte. Erste systematische Untersuchungen wurden Ende des 19ten Jahrhunderts von Walther Spring und Matthew Carey Lea durchgeführt.⁹⁷ 1919 bezeichnete Wilhelm Ostwald die Mechanochemie neben der Thermochemie, der Elektrochemie und der Photochemie als eine Subdisziplin der Chemie.⁹⁸ Dennoch blieb die Mechanochemie in der ersten Hälfte des 20ten Jahrhunderts ein Randgebiet in der chemischen Forschung. Erst um 1960 gab es durch die Bildung spezialisierter Forschungsgruppen in der Sowjetunion und Ostberlin einen neuen Aufschwung. Parallel zu dieser Entwicklung wurde die Methode der mechanischen Legierung in den USA, Japan und Westeuropa entwickelt.⁹⁷ Die Zusammenführung der beiden Bereiche und Studien, die zeigten, dass mechanochemisch Produkte synthetisiert werden können, die auf anderem Weg nicht darstellbar sind, führte zu einer deutlichen Intensivierung der Erforschung von mechanochemischen Synthesen.¹⁴ Heutzutage kann die Mechanochemie als etablierter Forschungsbereich angesehen werden. Ein Indikator dafür ist die Anzahl an angemeldeten Patenten pro Jahr, die mit Mechanochemie in Zusammenhang stehen. Waren es 1970 noch weniger als 10, so waren es 1990 bereits knapp 100 und 2010 fast 300 angemeldete Patente.¹⁴

2.3.1 Theoretische Grundlagen

Die genauen Mechanismen, die zu einer mechanochemischen Reaktion führen, sind bislang ungeklärt.^{14,99,100} Die Prozesse, die auf einen Festkörper unter dem Einfluss mechanischer Energie wirken, werden auch unter dem Begriff mechanische Aktivierung zusammengefasst.^{101–103} Durch die mechanische Belastung entsteht ein Dehnungsfeld, wodurch Atome von der stabilen Gleichgewichtsposition an ihren Gitterpunkten weg bewegt werden, sich Bindungslängen und -winkel ändern und mitunter eine Anregung der Elektronenzustände erfolgt. Die Zustände sind metastabil, weshalb verschiedene Relaxationsarten folgen. Die Energie, aufgebaut durch das Dehnungsfeld, kann zu Hitze relaxieren oder zu plastischer Deformation führen. Ist diese sehr ausgeprägt, kommt es zur Zerstörung des Kristalls und somit zur Ausbildung neuer Oberflächen. Auch die Kristallitgröße sinkt und bei weiterer Bearbeitung kann es zur Amorphisierung oder zur Entstehung von Intermediaten kommen. Dies alles kann letztlich zum Brechen chemischer Bindungen und somit zur chemischen Reaktion führen. Mechanische Aktivierung

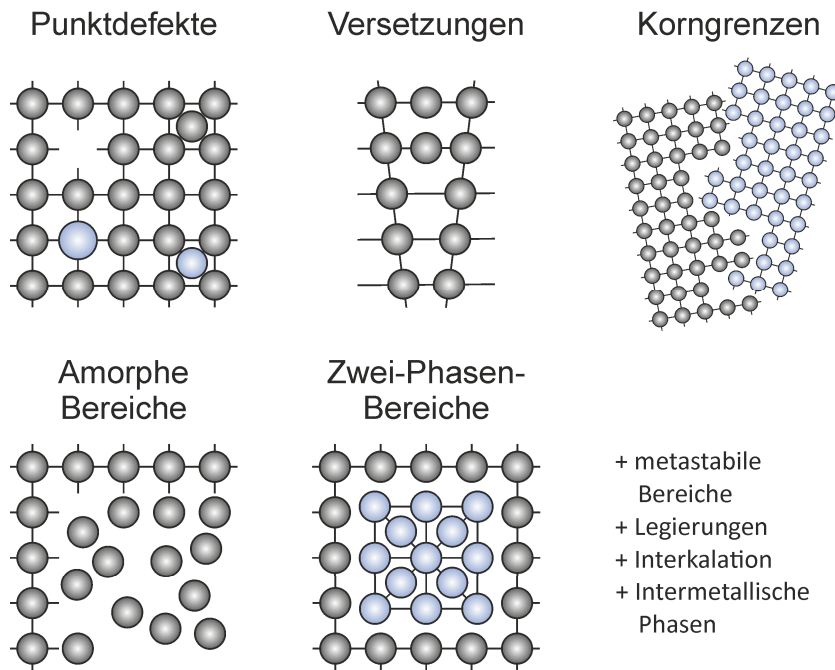


Abbildung 2.10: Fehlstellen durch mechanische Aktivierung von Feststoffen, nach Referenz⁹⁵.

fasst demnach vier Prozesse zusammen: Die Anhäufung von Fehlstellen, die Amorphisierung, die Ausbildung polymorpher Phasen sowie chemische Reaktionen. Für die Mechanochemie sind vor allem die verschiedenen Fehlstellen von Bedeutung.¹⁰³ Sie sind in Abbildung 2.10 gezeigt.

Für die Prozesse, die schließlich zu einer mechanochemischen Reaktion führen, gibt es verschiedene Theorien. Frank P. Bowden, David Tabor und Abe Yoffe entwickelten die Hot-Spot-Theorie.^{104–106} Sie basiert auf der Erkenntnis, dass bei Reibungsprozessen auf Oberflächen von circa $1 \mu\text{m}^2$ für kurze Zeit (10^{-4} s – 10^{-3} s) Temperaturen über 1000 K herrschen können. Diese sogenannten Hot-Spots initiieren schließlich die chemische Reaktion. Explizit für die Mechanochemie wurde von Peter-Adolf Thiessen, Klaus Meyer und Gerhard Heinicke das Magma-Plasma-Modell entwickelt.¹⁰⁷ An den Kollidierungspunkten der Partikel wird viel Energie freigesetzt, wodurch es zur Emission von angeregten Fragmenten der Feststoffe, Elektronen und Photonen kommt, was zur Erzeugung eines Plasmas führt. Dabei können in kleinen Spots Temperaturen bis zu 10 000 K entstehen. Darauf aufbauend wurde das hierarchische Modell entwickelt. Jedem Anregungsprozess wird eine Relaxationszeit zugeordnet, wobei höhere Energieeinträge zu kürzeren Relaxationszeiten führen.¹⁰⁸ Diese Annahme wurde in der Theorie der kurzlebigen aktiven Zentren weiter ausgebaut. In der Triboplasma-Phase (10^{-9} s – 10^{-11} s) können Bindungsbrüche entstehen, wobei das thermische Gleichgewicht aufgrund der Kurzlebigkeit des

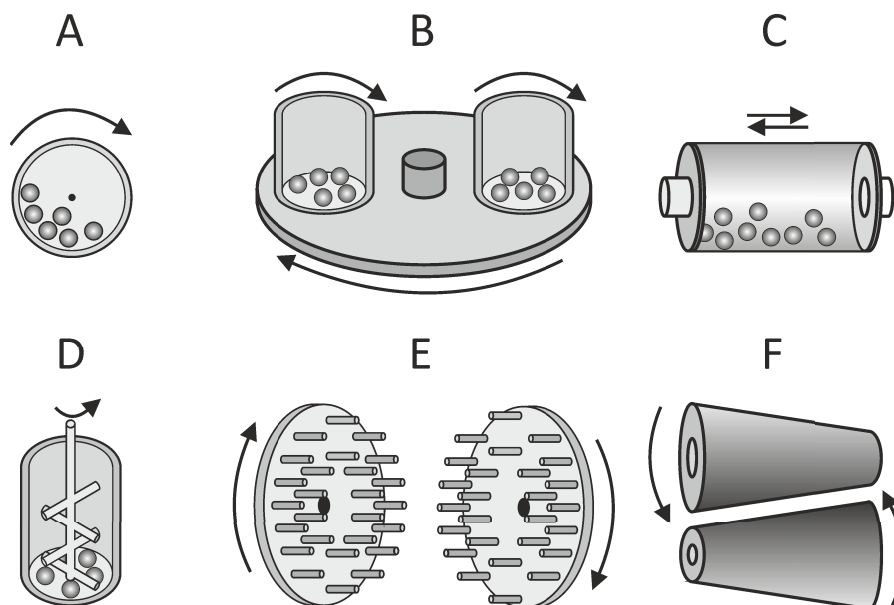


Abbildung 2.11: Mühltypen für Hoch-Energie-Mahlprozesse: A - Kugelmühle, B - Planetenmühle, C - Schwingmühle (Vibrationsmühle oder Vibrationskugelmühle), D - Attritor, E - Stiftmühle, F - Walze, nach Referenz¹⁰⁰.

Plasmas außer Kraft gesetzt ist. Darauf folgt die Post-Plasma-Phase (10^{-4} s- 10^{-7} s). Über Relaxationsprozesse wird die Energie abgeleitet und neue chemische Bindungen können ausgebildet werden.¹⁰⁸ Daneben existieren weitere Theorien und Modelle, um den Mechanismus mechanochemischer Reaktionen zu beschreiben.^{100,108}

Für die Mechanochemie stehen verschiedenste Mühltypen zur Verfügung, die nach unterschiedlichen Prinzipien funktionieren (Abbildung 2.11). Der Mahlprozess wird durch viele Faktoren beeinflusst, bspw. der Mühltyp, das Material der Mahlwerkzeuge, das Kugel-zu-Pulver-Verhältnis, der Befüllungsgrad, die Atmosphäre im Mahlbecher, die Mahlgeschwindigkeit, die Mahldauer etc.¹⁰⁸ Bei mechanochemischen Reaktionen kommt es zu Feststoff-Feststoff-Transformationen. Für solche Prozesse ist der Kontakt zwischen den Reaktanden ein entscheidender Faktor.^{99,109} Ohne Kontakt kann keine chemische Reaktion stattfinden. Das Mixen der Feststoffe führt zu einer Erhöhung der Kontaktflächen. Dabei ist es wichtig, die Stoffe so zu vermahlen und zu mixen, dass eine Agglomeration der Partikel eines Eduktes verhindert wird, da dies die Reaktion bremsen würde. Homogene Mischungen zu erhalten kann kompliziert sein. Bei Partikeln mit unterschiedlichen Größen und Dichten kann bspw. Schütteln zu einer Entmischung statt zu einer Vermischung führen.¹¹⁰ Durch den Mahlprozess erhöht sich auch die Diffusionsrate. Der Diffusionskoeffizient für die Chrom-Penetration in Eisen beträgt bei Raumtemperatur 10^{-12} cm² s⁻¹, bei 1400 K bis 1600 K 10^{-8} cm² s⁻¹ und steigt durch mechanische Aktivierung auf bis zu 10^{-5} cm² s⁻¹.⁹⁹ Einen weiteren Einfluss auf die Eigenschaften

der Mischung hat die Anwesenheit flüssiger Phasen. Eine höhere Feuchtigkeit führt zu Bindungen zwischen den Partikeln und der Ausbildung geordneter Mischungen mit einer geringen Tendenz zur Entmischung.⁹⁹ Fluide Phasen können durch die Bildung von Schmelzen oder durch die Abgabe von im Kristall gebundenen Lösungsmittelmolekülen entstehen. Häufig werden zu den Edukten noch Lösungsmittel in den Mahlbecher gegeben. Diese Technik wird flüssigkeitsunterstütztes Mahlen (liquid assisted grinding, LAG) genannt.^{111,112} Das Verhältnis des Volumens des Lösungsmittels zur Masse des Mahlguts wird durch den Parameter η beschrieben. Bei Werten von $0 \mu\text{L mg}^{-1}$ - $2 \mu\text{L mg}^{-1}$ handelt es sich um eine LAG-Synthese. Die These, dass bei LAG-Synthesen die Reaktion in Lösung stattfindet, konnte nicht bestätigt werden.^{99,113} Es ist nicht notwendig, dass sich die Edukte oder das Produkt in dem zugesetzten Lösungsmitteln lösen, um eine Reaktion zu initiieren.¹¹⁴⁻¹¹⁶ Die fluide Phase kann in solchen Fällen einen Einfluss auf die Eigenschaften der Mischung haben, die Oberflächeneigenschaften der Partikel verändern oder die dielektrische Permeabilität und somit die Polarisierung der Reaktanden beeinflussen.⁹⁹ Sind einer oder mehrere Reaktanden jedoch löslich, führt dies zu einer hohen Diffusionsrate der Reaktanden und kann schließlich zu sich selbst fortpflanzenden Reaktionen führen.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Das Lösungsmittel kann auch einen Einfluss darauf haben, welches Endprodukt sich bildet und verschiedene Lösungsmittel können bei der gleichen Mischung zu unterschiedlichen Produkten führen.¹²⁰ Die mechanische Beanspruchung einer Paste (Pulver + Wasser) kann zu hydrothermalen Bedingungen in der Mühle führen.^{121,122} Dabei ist ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Volumen des Wassers und dem Porenvolumen notwendig, damit die entsprechende Kombination aus hohen Drücken, Temperaturen und Feuchtigkeitsgehalt erreicht werden kann. Die Temperatur ist in der Mechanochemie ein viel diskutierter Faktor. Die durch das Mahlen erzeugte Reibung führt zu einer Temperaturerhöhung. Je nach untersuchtem System und Mühle ist diese Temperaturerhöhung aber sehr unterschiedlich.¹²³ Zudem sind Feststoff-Feststoff-Reaktionen stets exotherm, auch ohne mechanische Beanspruchung, da es zu keiner Erhöhung der Entropie kommt. Diese Reaktionswärme kann ausreichen, um eine selbst fortpflanzende Hochtemperatur-Reaktion auszulösen.¹²⁴ Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen mechanochemischen Reaktionen und Reaktionen, die nur durch thermische Energie ausgelöst werden.⁹⁹ In der mechanischen Legierung wird das Ausbilden eutektischer Schmelzen als ein grundlegender Reaktionsmechanismus angesehen.¹²⁵ Neue Erkenntnisse könnten aus der *in situ* Verfolgung mechanochemischer Reaktionen entstehen. So wurde 2013 ein Aufbau entwickelt, mit dem mechanochemische Reaktionen in einer Schwingmühle *in situ* mittels Synchrotron-PXRD verfolgt werden können.^{126,127}

2.3.2 Mechanochemische Synthese

Mit der mechanochemischen Synthese können Produkte oder Phasen dargestellt werden, die nicht oder nur unter Nichtgleichgewichtsbedingungen durch andere Methoden hergestellt werden können.^{99,103,113,123,128} Weitere Vorteile sind die einfache Handhabung, die kurzen Reaktionszeiten sowie die hohe Atomökonomie.^{14,116} Es werden keine oder nur wenig Lösungsmittel verbraucht. So entsteht wenig Abfall und auch wenig Energie wird benötigt. Dadurch kann die Mechanochemie zur grünen Chemie gezählt werden.^{116,129} All diese Faktoren machen die Mechanochemie zu einer attraktiven Alternative zu klassischen, lösungsmittelbasierten Synthesemethoden. Es sind Synthesen aus vielen Bereichen der Chemie beschrieben worden, bspw. für anorganische Materialien, Cokristalle, organische Materialien, diskrete Metallkomplexe und Koordinationspolymere.

Vielfältige anorganische Materialien können mechanochemisch hergestellt werden (Abbildung 2.12). Die Reduktion von AgCl zu Ag durch Vermahlen von AgCl mit einem zweiten Metall mittels Mörser und Pistill ist eine der ersten dokumentierten mechanochemischen Synthesen.¹³⁰ Für die Herstellung von Legierungen wird meist unter Schutzgas gearbeitet, um Oxidationsprozesse auszuschließen. Die Synthesen können durch das Vermahlen der jeweiligen Elemente,^{131,132} eines Metalls und eines Metalloxids^{133,134} oder zusätzlich noch mit Kohlenstoff durchgeführt werden.¹³⁵ Auch die Herstellung ternärer Oxide ist durch das Vermahlen der einzelnen Metalloxide möglich.^{136,137} Manchmal ist hinterher ein weiteres Erhitzen notwendig, um die Reaktion auszulösen. Aufgrund der mechanischen Aktivierung kann die Reaktion dann aber bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden.^{138,139} Eine Alternative zur Synthese von Metalloxiden sind Austauschreaktionen zwischen einem Metallhydroxid und einem Metallsalz unter Abgabe von Wasser.^{140,141} Sulfide können durch das Vermahlen eines Metalls mit Schwefel dargestellt werden.^{142,143} Für Nitride kann entweder ein Metall unter hohem Stickstoffdruck vermahlen werden¹⁴⁴ oder es wird ein Stickstoffprecursor benutzt, bspw. Ammoniak¹⁴⁵ oder Lithiumazid.¹⁴⁶ Halogenide der Form AMX_3 (mit A = Alkalimetall, M = divalentes Metall, X = F, Cl) können durch die mechanochemische Umsetzung der jeweiligen Metallhalogenide dargestellt werden.^{147,148}

Auch die mechanochemische Synthese von Cokristallen ist relativ gut untersucht.¹⁴ Für die Pharmazie ist vor allem das Vermahlen eines Wirkstoffes mit einem Cokristallformer, gegebenenfalls als LAG-Synthese, interessant. Auf diese Weise können neue Cokristalle erhalten werden. Diese besitzen, da keine Bindungen gebrochen werden, die gleiche Wirkung wie der Wirkstoff allein, haben allerdings andere physiko-chemische Eigenschaften, bspw. ein anderes Löslichkeitsverhalten.^{149,150} Es ist auch möglich, mechanochemisch organische Synthesen, einschließlich C-C-Bindungsknüpfungen, durchzuführen.¹⁴ So konnten bekannte Namensreaktionen wie die Wittig-,¹⁵¹ Knoevenagel-¹⁵²

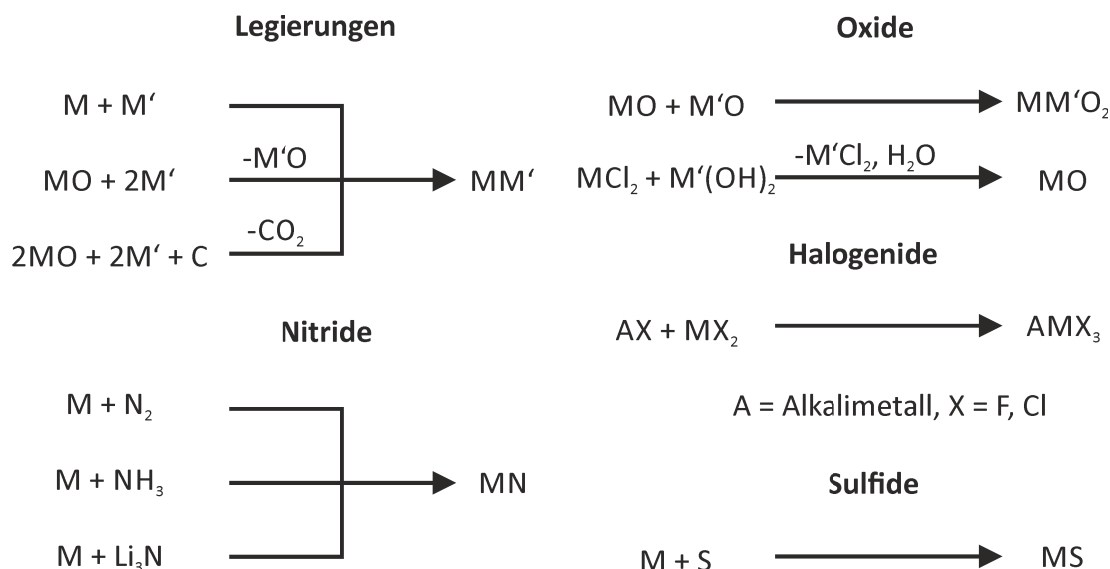


Abbildung 2.12: Übliche Synthesewege für anorganische Materialien in einer Kugelmühle, nach Referenz¹⁴.

und Heck-Reaktion¹⁵³ sowie die Sonogashira-Kupplung¹⁵⁴ erfolgreich mechanochemisch umgesetzt werden. Diskrete Metallkomplexe können durch das Vermahlen eines Metallprecursors mit einem Liganden erzeugt werden.¹⁴ Das Vermahlen von $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ oder $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ mit 1,10-Phenanthrolin führt jeweils zur Synthese der Metallkomplexe $[Ni(phen)_3](NO_3)_2$ ¹⁵⁵ oder $[Fe(phen)_3]Cl_2$.¹⁵⁶ Möglich sind auch Säure-Base-Reaktionen, bei denen ein Metall-Salz mit basischem Anion mit einem protonierten Liganden reagiert. Ein Beispiel ist die Reaktion von Kupfer(II)-acetat Monohydrat $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ mit Alanin (Hala) zu $Cu(ala)_2$, mit Essigsäure und Wasser als Nebenprodukt.¹⁵⁷ Auch Koordinationspolymere können über Liganden-Additionsreaktionen oder Säure-Base-Reaktionen mechanochemisch hergestellt werden.¹⁴ Die meisten Synthesen werden als LAG-Synthesen durchgeführt, da dies den Aufbau der Netzwerkstrukturen befördert. Das Lösungsmittel kann auch von den Nebenprodukten stammen. Bei der Umsetzung von $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ mit $NC_5H_4CO_2H$ entsteht $Cu(NC_5H_4CO_2)_2$.¹¹⁹ Essigsäure wird als Nebenprodukt gebildet. Es zeigte sich, dass die Reaktion nach einer kurzen mechanischen Aktivierung selbst fortpflanzend abläuft. Das gewählte Lösungsmittel kann außerdem einen großen Einfluss auf die Natur des finalen Produktes haben. So führt das Vermahlen von Zinkoxid mit Terephthalsäure je nach zugegebenem Lösungsmittel zu einer 1D-Kettenstruktur (H_2O), einer 2D-Schichtstruktur (Dimethylformamid, DMF) oder zu einem 3D-Netzwerk (Methanol).¹⁵⁸ Eine Erweiterung des LAG-Prinzips ist das Ionen- und flüssigkeitsunterstützte Mahlen (ion- and liquid-assisted grinding, ILAG).¹⁵⁹ Die mechanochemische Umsetzung von ZnO mit Terephthalsäure und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) führt bei Anwesenheit von katalytischen Mengen an Nitrat-Ionen zu einem

Gerüst, welches auf quadratischen Gitterschichten basiert. Das Porenvolumen beträgt 15 \AA^3 . Die gleiche Synthese mit Sulfat-Ionen, anstelle der Nitrat-Ionen, führt zur Ausbildung eines hexagonalen Isomers mit einem Porenvolumen von 18 \AA^3 .

Für eine großflächige industrielle Anwendung der Mechanochemie müssen noch einige Probleme gelöst werden.¹⁴ Bei mechanochemischen Synthesen, bei denen ein Feststoff als Nebenprodukt entsteht, muss das Produkt nachträglich gereinigt werden, was wieder zum Verbrauch von Lösungsmittel führt. Viele Synthesen wurden bislang nur im Labormaßstab durchgeführt. Für die industrielle Anwendung wären Mühlen mit größerem Umsatz notwendig. Diese existieren, aber häufig ist nicht untersucht, inwiefern sich die Synthesewege aus dem Labor einfach übertragen lassen. Da die exakten Mechanismen der Mechanochemie bislang nicht bekannt sind, ist es zudem schwer, die Ergebnisse einer Synthese im Voraus abschätzen zu können. Dennoch existieren erfolgreiche industrielle Anwendungen. Mechanochemisch hergestellte Legierungen können industriell in Mühlen mit Kapazitäten von 1000 kg hergestellt werden.¹⁰⁰ Die Produkte werden als Nanokomposite, Katalysatoren, Wasserstoffspeicher oder Gasadsorber eingesetzt.¹²³

2.4 Strukturlösung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

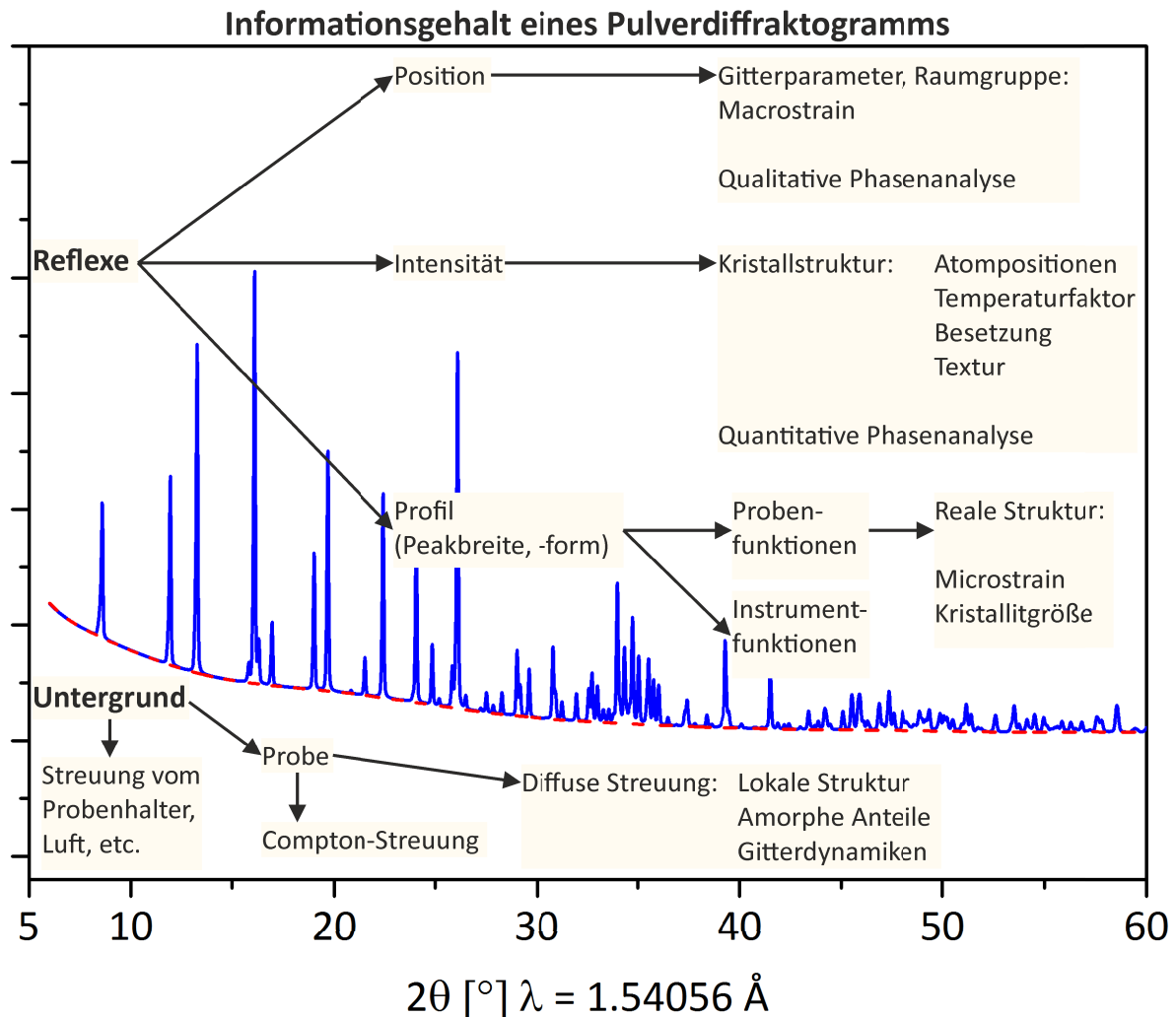


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Informationsgehalts in einem Pulverdiffraktogramm, nach Referenz¹⁶⁰.

Die Aufklärung kristalliner Strukturen aus Röntgenbeugungsbildern von polykristallinen Pulvern ist heutzutage ein geradliniger Prozess und immer mehr etabliert.¹⁶⁰ Das hängt vor allem mit der Weiterentwicklung von Algorithmen und Instrumenten zusammen. Walter Friedrich, Max Knipping und Max von Laue konnten 1912 erstmalig nachweisen, dass Röntgenstrahlung an Kristallen gebeugt wird.¹⁶¹ Allerdings wurde für dieses Experiment ein Einkristall verwendet. Nur ein Jahr später konnte auch die Beugung von Röntgenstrahlen an polykristallinem Material experimentell gezeigt werden.^{162,163} Statt der bekannten einzelnen Spots wurden jedoch Beugungsringe beobachtet. Zur gleichen Zeit formulierte William Lawrence Bragg erstmalig die, nach ihm und seinem Vater

William Henry Bragg, benannte Bragg-Gleichung.¹⁶⁴ Mit Röntgenbeugungsexperimenten an polykristallinem Lithiumfluorid-Pulver konnten Peter Debye und Paul Scherrer 1916 zeigen, dass die Bragg-Gleichung direkt auf polykristalline Materialien anwendbar ist und dass die detektierten Reflexe auch Überlappungen von verschiedenen Netzebenen mit unterschiedlichen hkl-Indizes beinhalten können, wenn deren Abstand d der gleiche ist.¹⁶⁵ Durch dieses Wissen konnten sie die Gitterparameter für Lithiumfluorid ermitteln. Unabhängig davon kam Albert Wallace Hull zu den gleichen Erkenntnissen bei der Röntgenbeugung am Eisen-Pulver.¹⁶⁶ Er benutzte monochromatische Röntgenstrahlung und zeigte auch den Einfluss der Temperatur auf das Beugungsbild. Kurz darauf konnte er nachweisen, dass jedes kristalline Material sein ganz eigenes Beugungsbild besitzt, seinen Fingerabdruck, und diese demnach zur Identifikation auch bei Gemischen genutzt werden können.¹⁶⁷ Die Grundlagen der Röntgenpulverdiffraktometrie (powder X-ray diffraction, PXRD) waren damit gelegt. Doch durch Überlappung der Reflexe und den Verlust der dreidimensionalen Information blieb die *ab initio* Strukturaufklärung weiterhin schwierig.¹⁶⁰ Neben verbesserten Messapparaturen brachte vor allem die Entwicklung der Rietveld-Verfeinerung einen Durchbruch. Hugo Rietveld entwickelte einen Algorithmus, mit dem das vollständige Profil eines Pulverdiffraktogramms durch die Methode der kleinsten Quadrate, bei Benutzung eines Sets struktureller und instrumentaler Parameter, verfeinert werden kann.¹⁶⁸ Dafür ist es notwendig, den Informationsgehalt eines Pulverdiffraktogramms komplett zu verstehen. Die Information, die in einem Pulverdiffraktogramm zu finden sind, sind in Abbildung 2.13 dargestellt.

2.4.1 Grundlagen

Die Röntgenstrahlung wurde 1895 von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckt.¹⁶⁹ Es handelt sich dabei um elektromagnetische Wellen in einem Wellenlängenbereich von ungefähr 10^{-2} nm bis 10 nm. Die normalerweise in der Kristallographie genutzte Röntgenstrahlung hat eine Wellenlänge von 0.05 nm bis 0.25 nm (0.5 \AA bis 2.5 \AA), da diese in derselben Größenordnung liegt wie die kürzesten interatomaren Abstände in organischen und anorganischen Materialien.¹⁷⁰

Ein Festkörper, dessen atomare Bausteine in allen drei Raumrichtungen eine Fernordnung aufweisen, wird als Kristall bezeichnet.¹⁷¹ Um einen Kristall komplett zu beschreiben, genügt es deshalb, die kleinste Einheit, die Elementarzelle, zu beschreiben, aus der durch Translationsoperationen der gesamte Kristall (das Translationsgitter) beschrieben werden kann. Die Elementarzelle wird durch die Gitterkonstanten a , b , c (die Basiskonstanten) und die zwischen den Basiskonstanten aufgespannten Winkel α , β , γ beschrieben. Die Elementarzelle beinhaltet die Atome, deren Lage für gewöhnlich in den Koordinaten des, durch die Basisvektoren aufgespannten, kristallographischen Achsen-

systems angegeben wird. Die Gitterkonstanten werden als Einheiten benutzt und die Positionen der Atome als Bruchteile dieser Gitterkonstanten angegeben. Je nach Art der Elementarzelle, können sieben Kristallsysteme unterschieden werden, die verschiedene Restriktionen bei den Gitterkonstanten und Winkeln besitzen (Tabelle 2.1). Die Elementarzelle ist die kleinste Einheit des Translationsgitters, soll aber gleichzeitig auch die Symmetrie des Kristalls widerspiegeln. Um das zu erreichen, wird unter Umständen auch eine größere Zelle als Elementarzelle gewählt, die dafür die höchstmögliche Symmetrie des Kristalls beschreibt. Je nach Symmetrie gibt es 14 mögliche Zelltypen, die Bravais-Gitter. Sie werden mit einem großen Buchstaben nach ihrer Zentrierung benannt (P = primitives Gitter, A, B, C = einseitig flächenzentriertes Gitter, F = Gitter mit gleichzeitiger Zentrierung aller Flächen, I = innenzentriertes Gitter).

Wird ein Gitter mit einem periodischen Abstand d mit Licht, dessen Wellenlänge λ die gleiche Größenordnung wie d besitzt, bestrahlt, wird das Licht gebeugt und es kommt zu positiven Interferenzen.¹⁷² Für Kristalle ist dieses Phänomen in Abbildung 2.14 gezeigt. Um positive Interferenzen zu erhalten, müssen jedoch mehrere Bedingungen erfüllt sein. Zum einen muss der Einfallswinkel θ gleich dem Ausfallswinkel sein. Außerdem muss der Gangunterschied Δ zwischen den Gitterebenen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge des eingestreuerten Lichtes sein. Für Kristalle sind diese Bedingungen erfüllt, wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.1)$$

- n - Beugungsordnung
- λ - Wellenlänge
- d - Netzebenenabstand
- θ - Bragg- oder Glanzwinkel

Tabelle 2.1: Die sieben Kristallsysteme und die Restriktionen in ihrer Metrik, nach Referenz¹⁷¹.

	Gitterkonstanten	Restriktionen in Winkeln
triklin	keine	keine
monoklin	keine	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
orthorombisch	keine	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonal, hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

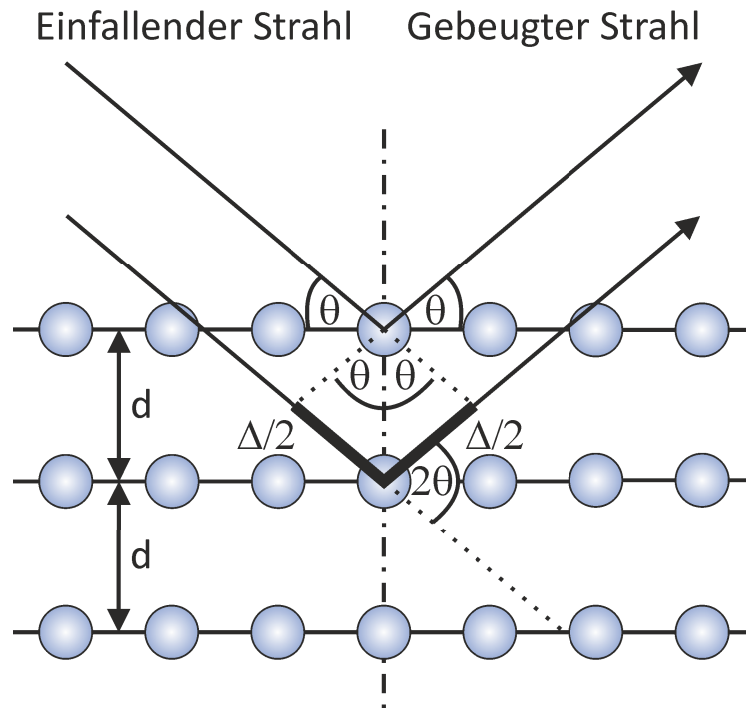


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Röntgenbeugung.

Es sind demnach nur die Winkel θ erlaubt, bei denen der Gangunterschied $2d\sin(\theta)$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

Die Gitterebenen, an denen im Kristall aufgrund seines periodischen Aufbaus positive Interferenzen auftreten, werden Netzebene genannt. Jeder Netzebene ist ein dreidimensionales Set aus den ganzzahligen hkl-Indizes (auch Millersche Indizes) zugeordnet. In einem Set aus Netzebenen schneidet die dem Nullpunkt am nächsten liegende Netzebene die a-, b- und c-Achse der Elementarzelle in den Achsenabschnitten $1/h$, $1/k$ und $1/l$. Dabei handelt es sich stets um rationale Brüche und die reziproken Werte ergeben die hkl-Indizes.¹⁷² Um in der Einkristallstrukturanalyse die Bragg-Gleichung zu erfüllen, muss der Kristall im Raum bewegt werden, entsprechend der räumlichen Lage der Netzebene.¹⁷³ Für jeden Netzebenenabstand wird ein Reflex erhalten. Bei der Pulverdiffraktometrie hingegen wird, aufgrund der statistischen Verteilung der Kristallite im Pulver, an allen Netzebenen gleichzeitig gebeugt. Für jeden Netzebenenabstand wird ein Beugungskegel mit dem Halbwinkel 2θ erhalten.¹⁷⁴ Das Resultat sind die typischen Beugungsringe anstelle der einzelnen Reflexe.

Die Elementarzelle eines Kristalls beinhaltet die Atome. Diese können symmetrisch angeordnet sein. Ein Motiv aus Atomen, das selbst nicht symmetrisch ist, aus dem allerdings durch Symmetrioperationen die gesamte Lage der Atome in der Elementarzelle beschrieben werden kann, wird asymmetrische Einheit genannt. Aus dem Bravais-Gitter

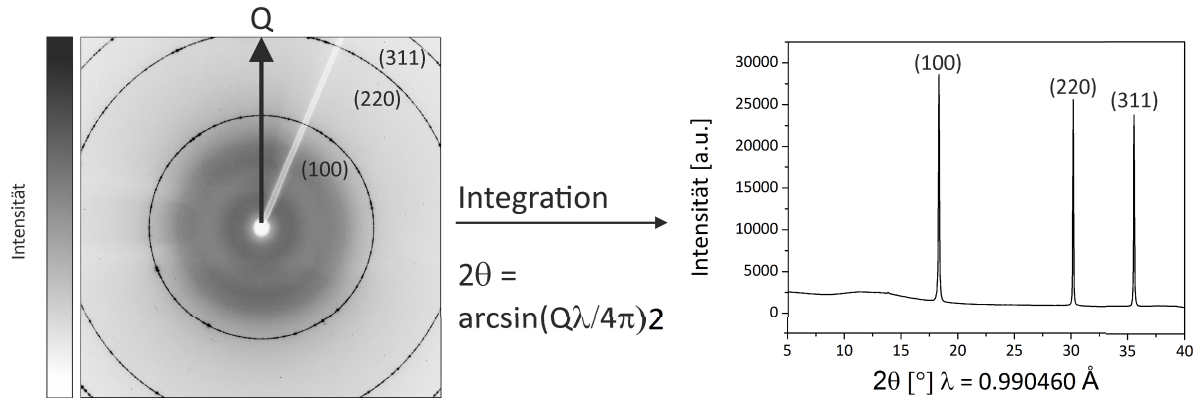


Abbildung 2.15: Umrechnung eines zweidimensionalen Pulverdiffraktogramms in ein eindimensionales Pulverdiffraktogramm am Beispiel von Silizium; (xyz) = hkl-Indizes.

und dem Set an Symmetrioperationen, das die Elementarzelle aufweist, ergibt sich die Raumgruppe. Um einen Kristall vollständig zu beschreiben, werden demnach lediglich die asymmetrische Einheit, die Gitterkonstanten und Winkel der Elementarzelle sowie die Raumgruppe benötigt.

2.4.2 Die Schritte einer Strukturaufklärung aus PXRD-Daten

Heutzutage ist die *ab initio* Strukturaufklärung kristalliner Materialien mit PXRD ein geradliniger Prozess. Am Anfang steht die Herstellung der Probe. Sie sollte möglichst frei von Verunreinigungen sein. Die Größe der Kristallite sollte im Idealfall 5 µm bis 10 µm betragen.^{174,175} Zu kleine Kristallite führen zu einer Peakverbreiterung und zu große Kristallite verschlechtern die Statistik der Kristallitverteilung im gemessenen Pulver. Für die Röntgenmessungen existieren mittlerweile Laborgeräte mit entsprechender Güte, um Pulverdiffraktogramme mit hoher Auflösung, Intensität und einem niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu messen. Um noch bessere Daten zu erhalten, können PXRD-Messungen am Synchrotron durchgeführt werden. Als Messgeometrien werden am häufigsten die Bragg-Brentano-Geometrie und die Transmissiongeometrie (auch Debye-Scherrer-Geometrie) genutzt.¹⁷⁴ Röntgenstrahlung wird an kristallinen Pulvern in Form von Diffraktionskegeln mit dem Halbwinkel 2θ gebeugt.¹⁷⁴ Es existieren zwei Arten diese Kegel zu detektieren: (i) Mit einem Flächendetektor, wodurch sich ein Diffraktogramm mit Ringen für jeden Netzebenenabstand ergibt. Die Position der Ringe wird mit dem Streuvektor Q angegeben ($Q = 2\pi/d$). (ii) Mit einem positionssensitiven Punktdetektor, der 2θ abfährt, wodurch ein eindimensionales Pulverdiffraktogramm erhalten wird. Für die Strukturlösung werden üblicherweise die eindimensionalen Pulverdiffraktogramme verwendet, wobei die zweidimensionalen Diffraktogramme in die eindimensionale Darstellung umgerechnet werden können (Abbildung 2.15).

Der erste Schritt für die Strukturaufklärung ist die Indizierung der Kristalldaten. Dafür muss die Lage der Reflexe bestimmt werden. Dies kann mit vielen verschiedenen Programmen automatisch durchgeführt werden, dennoch ist es ratsam noch eine visuelle Inspektion der Auswahl vorzunehmen.¹⁷⁶ Mit einem Set an Reflexen mit dem Wert $2\theta_i$ können auch die Netzebenenabstände d_i ermittelt werden (Gleichung 2.1). Der Zusammenhang aus dem Netzebenenabstand d , den Gitterkonstanten und Winkeln der Elementarzelle sowie den hkl-Indizes ist über die folgende Formel gegeben:¹⁷⁷

$$d(hkl) = (h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos(\gamma^*) + 2hla^*c^*\cos(\beta^*) + 2klb^*c^*\cos(\alpha^*))^{-0.5} \quad (2.2)$$

Bei allen mit * versehenen Parametern handelt es sich um die entsprechenden Parameter des reziproken Gitters. Der dreidimensionale Raum, in dem das Pulverdiffraktogramm aufgenommen wird, heist reziproker Raum, während der dreidimensionale Raum, der die Kristallstruktur beschreibt, direkter Raum genannt wird.¹⁷⁸ Bei der Indizierung werden nun die Werte für a , b , c , α , β , γ sowie die hkl-Indizes gesucht, die das gesamte Set der ermittelten d_i beschreiben. Deshalb ist es wichtig, möglichst alle Reflexe eines Bereiches, unabhängig von ihrer Intensität, zu markieren. Eine reine Phase erleichtert die Indizierung. Sind die Lagen der Reflexe einer Verunreinigung jedoch bekannt, können auch in einem Gemisch die Kristalldaten ermittelt werden.¹⁷⁶ Für die Indizierung existieren verschiedene Algorithmen.^{179–182} Um die Güte einer Indizierung abzuschätzen, werden für gewöhnlich die numerischen Charakteristika M_{20} ¹⁸³ und F_{20} ¹⁸⁴ verwendet. Sie basieren auf der Abweichung der ermittelten Reflexe zu den experimentell bestimmten Reflexen und auf dem Volumen der Einheitszelle. Üblicherweise gilt eine Indizierung, bei der 20 Reflexe mit den kleinsten 2θ -Werten benutzt werden, als gut, wenn $M_{20} > 20$ gilt.¹⁷⁶ Über die systematischen Abwesenheiten bei den Reflexen kann außerdem die Raumgruppe ermittelt werden. Meist lässt sich jedoch nur das Extinktionssymbol eindeutig ermitteln, dem eine oder mehrere mögliche Raumgruppen zugeordnet sind.¹⁸⁵

Der nächste Schritt ist die Zerlegung des Pulverdiffraktogramms in die Summe der integrierten Intensitäten. Dabei wird ein Fit des gesamten Pulverdiffraktogramms erstellt, mithilfe der Reflexlagen, die durch die Indizierung gefunden wurden. An dieser Stelle sind die Überlappungen von Reflexen, die von den Messbedingungen oder der Symmetrie des Kristalles herrühren, am problematischsten. Die Intensität eines einzelnen Reflexes kann unter Umständen nicht exakt ermittelt werden.¹⁷⁶ Am häufigsten werden die Methoden von Le Bail¹⁸⁶ und Pawley¹⁸⁷ eingesetzt. Dabei wird das gesamte experimentell gemessene Pulverdiffraktogramm mittels verschiedener Variablen kalkuliert: (i) Die Peakpositionen, die durch die Indizierung ermittelt wurden, (ii) die Untergrundintensität, (iii) die Peakbreite, (iv) die Peakform und (v) die Peakintensität.¹⁷⁸ Die Algorithmen ähneln der Rietveld-Verfeinerung, mit dem Unterschied, dass keine Atom-

parameter benutzt werden, sondern die Intensitäten der Reflexe so verfeinert werden, dass sich ein optimaler Fit ergibt.^{176,178}

Der nächste Schritt ist die Suche nach dem Strukturmotiv. Als traditionelle Methoden gelten solche, die im reziproken Raum arbeiten und ursprünglich für die Einkristallstrukturanalyse entwickelt wurden.¹⁷⁴ Aus den Intensitäten, die im Schritt zuvor für jeden Peak ermittelt wurden, lassen sich die quadratischen Strukturfaktoren $\{F_{hkl}^2\}$ für jede Netzebene ermitteln. Aus diesen ist jedoch lediglich der Betrag des Strukturfaktors, nicht aber dessen Phase zugänglich, das sogenannte Phasenproblem. Es wird dann mittels Patterson¹⁸⁸ und direkten Methoden,¹⁸⁹ kombiniert mit einer Fourier Analyse, analysiert. Die Überlappung der Reflexe bleibt dabei ein großes Problem.^{174,176,178} Der Erfolg dieser Methoden hängt deshalb vom Grad der Überlappung, der Komplexität der Struktur und der Anwesenheit starker Streuer ab.¹⁷⁴ Es wurden Methoden entwickelt, bei denen bekannte Informationen, wie bekannte Strukturfragmente, genutzt werden können, um die Strukturlösung zu vereinfachen, bspw. das Patterson Suchverfahren.¹⁹⁰ Mit steigender Computerleistung konnten zudem Direktraum Methoden entwickelt werden.^{160,191} Dabei handelt es sich um globale Optimierungsmethoden. Teststrukturen werden im Direktraum generiert, unabhängig vom gemessenen Pulverdiffraktogramm, und die Güte jeder Teststruktur wird durch einen Vergleich des kalkulierten Pulverdiffraktogramms dieser Teststruktur mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm evaluiert.¹⁷⁸ Als Gütefaktor wird für gewöhnlich der gewichtete Reliabilitäts-Wert R_{wp} benutzt. Bei diesen Methoden können vorhandene Informationen über die Struktur oder Molekülgeometrien optimal genutzt werden, bspw. Bindungslängen, Bindungswinkel oder Geometrien klar definierter Struktureinheiten. Moleküle können auch als sogenannte starre Körper (rigid body) vorgegeben werden. Statt der Positionen der einzelnen Atome wird die Position des Schwerpunktes des Moleküls benutzt. Die Orientierung wird durch Rotationswinkel definiert. Die intramolekulare Geometrie kann durch ein Set an variablen Torsionswinkeln verfeinert werden.¹⁹¹ Aus den Freiheitsgraden der vorgegebenen Atome und Moleküle wird ein Set an Parametern gebildet, die so weit verfeinert werden bis ein Energieminimum erreicht wird. Um dieses Minimum zu finden, können z. B. Monte Carlo Methoden benutzt werden. Einen ähnlichen Ansatz besitzt das simulated annealing (simulierte Abkühlung).¹⁹² Der Algorithmus beinhaltet einen Parameter für die Temperatur. Diese ist anfangs hoch und wird dann kontinuierlich gesenkt. Die anfängliche chaotische Bewegung der vorgegebenen Atome und Moleküle wird verlangsamt, wodurch das System die optimale Konfiguration mit der minimalen Energie erreichen kann.¹⁷⁶ Daneben existieren auch Methoden, die im reziproken Raum und im Direktraum arbeiten, bspw. die charge-flipping Methode.¹⁹³

Der finale Schritt der Strukturlösung aus PXRD Daten ist die Rietveld-Verfeinerung. Ein Set an Variablen wird dabei über die Methode der kleinsten Quadrate verfeinert,

um einen optimalen Fit des experimentellen Pulverdiffraktogramms zu bekommen. Die Variablen (i)-(iv), die zuvor für die Zerlegung des Pulverdiffraktogramms in die Summe der integrierten Intensitäten angegeben wurden, werden auch hier benutzt. Der Unterschied ist die Ermittlung der Peakintensität. Hierfür wird nun die im vorherigen Schritt gefundene Struktur mit den daraus resultierenden Strukturfaktoren der Atome benutzt. Die Beschränkungen, die den Molekülen bei den direkten Methoden vorgegeben wurden, werden für gewöhnlich gelockert.¹⁷⁸ Die Menge an variablen Parametern bei einer Rietveld-Verfeinerung kann sehr groß sein. Neben den strukturellen Parametern können auch Parameter für Peakprofil und -breite, Texturparameter, die Gitterkonstanten und Winkel der Elementarzelle, Untergrundparameter und instrumentelle Parameter verfeinert werden.¹⁷⁶ Für eine erfolgreiche Rietveld-Verfeinerung ist es sehr wichtig, dass das Strukturmodell bereits sehr nah an der korrekten Struktur ist.

Die Güte einer Rietveld-Verfeinerung kann mit den Reliabilitäts-Werten beurteilt werden (Tabelle 2.2). Der gewichtete Profilmfaktor R_{wp} und der GOF (goodness of fit, auch als χ^2 bezeichnet) sind die bedeutsamsten, da sie den Gewichtungsfaktor $w(x)$ ($w(x) = 1/y(x)$) enthalten. R_{wp} sollte möglichst klein sein. Der bestmögliche Wert, den R_{wp} annehmen kann, ist der Wert des Erwartungsfaktors (expected factor) R_{exp} . Der GOF ist der Quotient aus R_{wp} und R_{exp} und sollte demnach einen Wert nahe 1 annehmen. Die Güte des Kristallstrukturmodells wird durch den R-Braggfaktor R_{Bragg} angegeben, der auf den integrierten experimentellen Daten und den berechneten Daten für die individuellen Reflexintensitäten basiert. Zusätzlich ist es üblich, das gemessene und das kalkulierte Pulverdiffraktogramm graphisch miteinander zu vergleichen.¹⁷⁴

Tabelle 2.2: Numerische Kriterien für die Güte der Rietveld-Verfeinerung. w_i ist die Gewichtung, für gewöhnlich $1/y_i(obs)$. I ist die Intensität eines Reflexes, N ist die Anzahl der Messpunkte und P die Anzahl der verfeinerten Parameter. Variablen mit (obs) sind gemessene, Variablen mit (cal) berechnete Variablen.^{174,176}

R-Diffraktogramm
(R-pattern)

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(cal)|}{\sum y_i(obs)}$$

R-gewichtetes Diffraktogramm
(R-weighted pattern)

$$R_{wp} = [\frac{\sum w_i(y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum w_i(y_i(obs))^2}]^{1/2}$$

R-Braggfaktor
(R-Bragg factor)

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I_j(obs) - I_j(cal)|}{\sum I_j(obs)}$$

R-Erwartungswert
(R-expected)

$$R_{exp} = [\frac{N - P}{\sum w_i(y_i(obs))^2}]^{1/2}$$

Güte des Fits
(goodness of fit)

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

3 Materialien und Methoden

3.1 Chemikalien

Für alle Versuche wurde MilliQ-Wasser ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ bei 25°C), gewonnen an der Reinstwasseranlage Milli Q der Firma Millipore Corporation, verwendet. Verwendete Chemikalien mit Reinheitsgrad und Hersteller sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Diese wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Tabelle 3.1: Auflistung der verwendeten Chemikalien mit Reinheitsgrad und Hersteller.

Chemikalie	Summenformel	Reinheit	Hersteller
1,4-Dioxan	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	99.5 %	Merck
2-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	99.7 %	Chem Solute
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	99.5 %	Chem Solute
Acetonitril	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	99.8 %	J. T. Baker
Bornitrid	BN	99.5 %	Alfa Aesar
Cadmiumacetat Dihydrat	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	purum p.a.	Fluka
Cobalt(II)-acetat Tetrahydrat	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 98 \%$	Carl Roth
Cobalt(II)-acetylacetonat	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	99 %	Acros Organics
Cer(IV)-ammoniumnitrat	$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$	98.5 %	Sigma Aldrich
Cyclohexan	C_6H_{12}	99.99 %	Fisher Chemical
Diethylether	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	analytical reagent grade	Fisher Chemical
Dimethylformamid	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	99.5 %	AppliChem
Eisessig	CH_3COOH	100 %	Merck
Eisen(III)-chlorid Hexahydrat	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$>97 \%$	Sigma Aldrich
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99.8 %	Chem Solute
Harnstoff	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	puriss.	Riedel-de Haën
Kupfer(II)-acetat Monohydrat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	cryst. extra pure	Merck

Tabelle 3.1: Fortsetzung von vorheriger Seite.

Chemikalie	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Kupfer(II)-acetylacetonat	$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	98 %	Acros Organics
Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	p.a.	Merck
Mangan(II)-acetat Tetrahydrat	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	purum p.a.	Fluka
Methanol	CH_3OH	99.8+%	Acros Organics
N-(Phosphonomethyl)-glycin (Glyphosat)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$	96 %	Sigma Aldrich
Nickel(II)-acetat Tetrahydrat	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	98+%	Alfa Aesar
Phenylphosphonsäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$	98 %	Acros Organics
Phosphonoessigsäure	$\text{HOOCCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$	98 %	Acros Organics
Salzsäure	HCl	37 %	Fisher Chemical
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	>99.99 %	Fisher Chemical
Zinkacetat Dihydrat	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	>99.5 %	Fluka
Zinkoxid	ZnO	ACS Reagenz	Acros Organics

3.2 Synthese von Metallphosphonaten

3.2.1 Mechanochemische Synthesen



Abbildung 3.1: Pulverisette 23 (Fritsch, Deutschland) mit speziell angefertigtem Startmechanismus.

Die mechanochemischen Synthesen wurden in der Vibrationskugelmühle Pulverisette 23 (Fritsch, Deutschland) durchgeführt (Abbildung 3.1). Bei Vibrationskugelmühlen oder Schwingmühlen stoßen die Mahlkugeln gegeneinander oder gegen die Wand und übertragen so ihre kinetische Energie auf das Mahlgut.¹⁹⁴ Die kinetische Energie ergibt sich aus der Masse der Mahlkugeln m_K und ihrer Geschwindigkeit v_K :

$$E_{kin} = \frac{m_K v_K^2}{2} \quad (3.1)$$

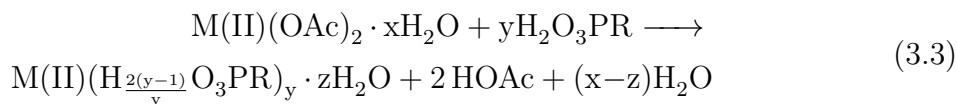
Die Geschwindigkeit der Mahlkugeln ist abhängig von der Beschleunigung a und der freien Weglänge D :

$$v_K = \sqrt{2aD} \quad (3.2)$$

Bei der Pulverisette 23 hängt die Beschleunigung von der eingestellten Frequenz ab, mit welcher der Becher vibriert. Sie kann von 15-50 Hz variiert werden. Die freie Weglänge ist durch die Amplitude der Schwingung von 9 mm begrenzt.

Für die Synthesen in dieser Arbeit wurde üblicherweise ein 10 mL Mahlbecher aus Stahl und zwei Mahlkugeln (Durchmesser = 10 mm, Gewicht = 4 g) aus Stahl benutzt. Die Edukte wurden direkt in den Becher eingewogen. Als Gesamtmasse des Mahlguts wurden 1 g oder 600 mg benutzt. In einigen Synthesen wurden 100-400 μ L eines Lösungsmittels zu den Reaktanden gegeben, um die Synthese flüssigkeitsunterstützt durchzuführen (LAG). Die Synthesen wurden standardmäßig für 15 min bei 50 Hz durchgeführt.

Bei den Synthesen handelte es sich hauptsächlich um Säure-Base-Reaktionen. In der Regel wurden Acetate divalenter Metalle mit der jeweiligen Phosphonsäure zusammen vermahlen. Als allgemeine Reaktionsgleichung kann formuliert werden (mit $\text{OAc} = (\text{}^-\text{O}_2\text{CCH}_3)$, R = organischer Rest):



In diesen Fällen waren die Synthesen demnach flüssigkeitsunterstützt durch die Nebenprodukte Essigsäure und Wasser. Feuchte Produkte wurden an Luft getrocknet. Manche Produkte wurden zusätzlich im Trockenschrank unter Vakuum und bei verschiedenen Temperaturen getrocknet. Wenn kein weiterer Reinigungsschritt erforderlich ist, betragen die Ausbeuten bei einer vollständigen Synthese bezogen auf das Metallatom 100 %. Durch das Überführen der Pulver aus dem Mahlbecher bleiben jedoch geringe Mengen des Pulvers zurück, sodass 95 % eine realistische Annahme für die Ausbeuten darstellt.

3.2.2 Fällungsreaktionen und hydrothermale Synthesen

Die Kristallisation eines Feststoffes aus einer Lösung kann in mehrere Stufen aufgeteilt werden.¹⁹⁵ Die erste Stufe ist die Ausbildung einer übersättigten Lösung, da die spontane Bildung einer neuen Phase nur unter Nichtgleichgewichts-Bedingungen erfolgen kann. In der nächsten Stufe beginnen die gelösten Moleküle zu aggregieren, was zur Ausbildung von Nukleationskeimen führen kann. Die Entstehung eines Nukleationskeims während einer zunächst metastabilen Phase wird Nukleation oder Keimbildung genannt. An den Nukleationskeimen kann schließlich die Kristallisation stattfinden. In der Wachstumsstufe, die sofort nach der Keimbildung folgt, diffundieren Partikel zur Oberfläche der Nukleationskeime und werden in die Struktur des Kristallgitters eingebaut. Eine exakte Beschreibung der Keimbildung existiert bislang nicht, da diese Stufe nur schwer analytisch untersucht werden kann. Das liegt an der geringen Größe der Nukleationskeime (100-1000 Atome), ihrer kurzen Lebensdauer und ihrer freien Bewegung innerhalb der Lösung.^{195,196} Nach der klassischen Keimbildungstheorie wird die Keimbildung mit Energietermen erklärt. Wenn sich ein Partikel in einer homogenen Lösung bildet, entsteht eine Grenzfläche. Die resultierende Oberflächenenergie ist proportional zum Quadrat des Partikelradius. Sie ist der Anteil, der die freie Energie des Systems erhöht. Einen zweiten Anteil stellt die Gitterenergie oder auch Volumenenergie dar. Sie ist proportional zum Partikelradius hoch drei. Sie ist stets negativ und verringert somit die freie Energie des Systems. Am Anfang der Keimbildung dominiert die Oberflächenenergie und die freie Energie des Systems steigt mit wachsender Partikelgröße. Ist jedoch der kritische Radius für das Partikel erreicht, wird die Volumenenergie zum bestimmenden Anteil. Ab diesem Zeitpunkt führt ein Wachstum des Partikels zu einer Verringerung der freien Energie des Systems und der Nukleationskeim ist nun stabil.¹⁹⁶ Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass diese klassische Theorie zu einfach ist und die Keimbildung über komplexere Prozesse erfolgt, weswegen verschiedene moderne Theorien existieren.^{195,197,198} Das Kris-

tallwachstum wird klassisch mit der Ostwald-Reifung erklärt.¹⁹⁹ Eine gesättigte Lösung, die kleine und große Partikel enthält, ist übersättigt in Bezug auf die großen Partikel und untersättigt in Bezug auf die kleinen Partikel. Kleine Partikel haben zudem generell eine höhere Löslichkeit als große Partikel und sind instabiler, da bei kleinen Partikelradien die Oberflächenenergie dominiert. Dies führt dazu, dass die kleinen Partikel sich auflösen während die großen weiter wachsen.²⁰⁰ Es existieren mittlerweile auch nicht-klassische Erklärungen wie (i) die orientierte Anlagerung primärer Nanopartikel oder (ii) die Ausbildung von Mesokristallen durch die Selbstorganisation von primären Nanopartikeln bedeckt mit organischen Molekülen.²⁰¹ Ein häufig beobachtetes Phänomen bei der Kristallisation aus Lösung ist die Bildung von Nukleationskeimen einer thermodynamisch instabilen Phase am Beginn der Kristallisation. Diese Phase kristallisiert dann in die stabile Phase um. Dieses Phänomen beschreibt die Ostwaldsche Stufenregel.^{200,202}



Abbildung 3.2: Selbst gebauter Multiklav aus Stahl mit 4x6 Reaktionskammern aus PTFE (Volumen = 2 mL).

Ein Stahlbehälter (Volumen = 45 mL) und ein verschraubbarer Stahleinsatz (Volumen = 45 mL) wurden kommerziell erworben. Außerdem wurde ein Multiklav speziell gefertigt (Abbildung 3.2). Er besteht aus einem Stahleinsatz, in den 24 PTFE-Kammern (Volumen = 2 mL) in der Anordnung 4x6 eingelassen sind. Dieser Stahleinsatz kann durch einen Stahlboden mit Einlass und einem Stahldeckel, in den die PTFE-Deckel eingelassen sind, verschlossen werden. Mit dieser Apparatur ist die systematische Untersuchung von Hydrothermal-Synthesen möglich, indem entlang der Zeile oder der Spalte die Reaktionsbedingungen geändert werden. Beide Autoklaven wurden per Hand befüllt, verschlossen und dann für die Synthese im Kammerofen ELF 11/6B (Carbolite, England) für mehrere Tage bei einer bestimmten

In dieser Arbeit wurde auf zwei Arten die Synthese von Metallphosphonaten aus Lösung durchgeführt. Bei Fällungsreaktionen wurden die Edukte als Lösung vorgelegt und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur bis maximal Siedetemperatur des Lösungsmittels gerührt. Bei hydrothermalen Synthesen findet die Reaktion in einem geschlossenen Gefäß statt. Die Reaktionstemperatur liegt über dem Siedepunkt von Wasser, wodurch ein autogener Druck aufgebaut wird.¹¹ Für die hydrothermalen Synthesen standen zwei Arten von Autoklaven zur Verfügung. Das Säureaufschlusssystem 4744 (Parr Instrument, Deutschland), bestehend aus einem Polytetrafluorethylen- (PTFE-) Ein-

Temperatur platziert.

3.2.3 Synthese von Metallphenylphosphonaten

Im Folgenden werden nur die Synthesen beschrieben, die am besten geeignet sind, das Produkt herzustellen. Auf weitere Synthesewege wird in Kapitel 4 eingegangen. Sofern keine anderen Angaben gemacht werden, wurden die mechanochemischen Synthesen nach dem Standardprozedere, beschrieben in Abschnitt 3.2.1, durchgeführt.

Synthese von $M(O_3PPh) \cdot H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd$)

Mechanochemische Synthese: Das entsprechende Metallacetat und Phenylphosphonsäure wurden mit einer Gesamtmasse von 1 g und einem Verhältnis von 1:1 in den Stahlbecher gewogen. Das feuchte Pulver (weiß für Mn, Zn, Cd; gelb für Ni; pink für Co) wurde an Luft getrocknet.

Synthese von $Cd(HO_3PPh)_2$

Mechanochemische Synthese: Cadmiumacetat Dihydrat und Phenylphosphonsäure wurden mit einer Gesamtmasse von 1 g und einem Verhältnis von 1:2 in den Stahlbecher gewogen. Das feuchte, weiße Pulver wurde an Luft getrocknet.

Synthese von $Cd(HO_3PPh)_2(H_2O_3PPh)$

Mechanochemische Synthese: Cadmiumacetat Dihydrat und Phenylphosphonsäure wurden mit einer Gesamtmasse von 1 g und einem Verhältnis von 1:4 in den Stahlbecher gewogen. Nach der Synthese wurde das erhaltene Pulver in Diethylether gewaschen, filtriert und an Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 87 %, bezogen auf Cd.

Synthese von $[M(HO_3PPh)_2(H_2O_3PPh)_2(H_2O)_2]$ ($M = Mn, Co, Ni$)

Mechanochemische Synthese: Das entsprechende Metallacetat und Phenylphosphonsäure wurden mit einer Gesamtmasse von 1 g und einem Verhältnis von 1:4 in den Stahlbecher gewogen. Die feuchten Pulver waren weiß (Mn), gelb (Ni) oder fliederfarben (Co) und wurden an Luft getrocknet. Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern): $M = Mn$: C: 39.87 % (39.76 %), H: 4.11 % (4.17 %), N: 0.13 % (0 %); $M = Co$: C: 39.77 % (39.74 %), H: 4.09 % (4.17 %), N: 0.13 % (0 %); $M = Ni$: C: 39.60 % (39.96 %), H: 4.12 % (4.19 %), N: 0.21 % (0 %).

Die Synthesen wurden als LAG Synthesen mit Wasser wiederholt. Für Mn und Co hatte dies keinen Effekt auf die Güte des Produktes. Für Ni war die LAG Synthese

immer reproduzierbar, während die trockene Synthese mitunter zu einer Mischung aus dem Produkt und einer unbekannten Phase führte. Die unbekannte Phase konnte im Pulverdiffraktogramm anhand zweier intensiver Reflexe bei $2\theta = 8.4^\circ$ und 9° identifiziert werden.

Synthese von $\alpha\text{-Cu}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fällungsreaktion: 632 mg (4 mmol) Phenylphosphonsäure und 799 mg (4 mmol) Kupfer(II)-acetat Monohydrat wurden jeweils in 30 mL Wasser gelöst. Die klaren Lösungen wurden gemischt und bei Raumtemperatur gerührt. Es trat augenblicklich ein Niederschlag auf. Nach 5 min wurde der Feststoff durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Es wurden 793 mg eines voluminösen hell-türkisfarbenen Pulvers erhalten (Ausbeute = 85 %). Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern): C: 30.46 % (30.33 %), H: 2.98 % (2.97 %), N: 0.07 % (0 %).

Synthese von $\beta\text{-Cu}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Hydrothermale Synthese: In 15 mL einer HCl-Lösung (0.5 mol L^{-1}) wurden jeweils 400 mg (2 mmol) Kupfer(II)-acetat Monohydrat und 316 mg (2 mmol) Phenylphosphonsäure gelöst. Die klaren Lösungen wurden gemischt und anschließend 500 mg Harnstoff in diesem Gemisch gelöst. Die klare Lösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in den 45 mL Autoklaven überführt. Der Autoklav wurden für 3 Tage bei 150°C im Ofen platziert. Unter diesen Bedingungen wird Harnstoff hydrolysiert. Es entsteht Ammoniak, wodurch langsam der pH-Wert der Lösung erhöht wird.²⁰³ Es wurden blaue, schichtförmige Kristalle erhalten. Sie wurden durch Filtration separiert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Es wurden 630 mg (Ausbeute = 66 %) erhalten. Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern): C: 29.21 % (30.33 %), H: 3.22 % (2.97 %), N: 2.41 % (0 %). Der hohe N-Gehalt kann auf auskristallisierten Harnstoff auf der Oberfläche des Produktes zurückgeführt werden.

Synthese von $\gamma\text{-Cu}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fällungsreaktion: Die Synthese folgte der Beschreibung von Zhang *et al.*:²⁰³

2.61 g (10 mmol) Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat und 1.58 g (10 mmol) Phenylphosphonsäure wurden in 100 mL Wasser gelöst. Anschließend wurden 0.95 g Harnstoff in dieser Lösung gelöst und das Reaktionsgemisch für 5 Tage bei 65°C gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Es wurden 0.94 g (Ausbeute = 40 %) eines blauen Pulvers erhalten. Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern): C: 30.18 % (30.33 %), H: 2.96 % (2.97 %), N: 0.09 % (0 %).

Synthese von $\text{Cu}(\text{HO}_3\text{PPh})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Mechanochemische Synthese: Kupfer(II)-acetat Monohydrat und Phenylphosphonsäure wurden mit einer Gesamtmasse von 1 g und einem Verhältnis von 1:3 in den Stahlbecher gewogen. Das feuchte blaue Pulver wurde mit Aceton gewaschen, filtriert und an Luft getrocknet. Nach dem Trocknen wurde ein weißes Pulver mit einer Ausbeute von 89 %, bezogen auf Cu, erhalten.

Synthese von $\text{Ce}(\text{O}_3\text{PPh})_2$

Fällungsreaktion: 1.097 g (2 mmol) Cer(IV)-ammoniumnitrat und 632 mg (4 mmol) Phenylphosphonsäure wurden jeweils in 30 mL Wasser gelöst. Die klaren Lösungen wurden gemischt und bei Raumtemperatur gerührt. Es trat augenblicklich ein hellgelber Niederschlag auf. Nach 5 min wurde der Feststoff durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Es wurden 819 mg eines hellgelben Pulvers erhalten (Ausbeute = 91 %, bezogen auf Ce).

3.2.4 Synthese von Zink-*N*-(phosphonomethyl)glycinat Monohydrat**Synthese von $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Mechanochemische Synthese: Mit einer Gesamtmasse von 600 mg wurden Zinkacetat Dihydrat und *N*-(Phosphonomethyl)glycin (Glyphosat) im Verhältnis 1:1 in dem Stahlbecher eingewogen. Zu der Reaktionsmischung wurden 200 μL Wasser gegeben. Das feuchte, weiße Pulver wurde anschließend an Luft getrocknet.

3.2.5 Synthese von Metallcarboxymethylphosphonaten

Wie im vorherigen Abschnitt werden nur die Synthesen beschrieben, die am besten geeignet sind, das Produkt herzustellen. Weitere Synthesewege werden in Kapitel 4 beschrieben. Sofern keine anderen Angaben gemacht werden, wurden die mechanochemischen Synthesen nach dem Standardprozedere, beschrieben in Abschnitt 3.2.1, durchgeführt.

Synthese von $\text{M}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$)

Mechanochemische Synthese: Das jeweilige Metallacetat und Phosphonoessigsäure wurden im Verhältnis 1:1 mit einer Gesamtmasse von 600 mg in den Stahlbecher eingewogen. Es wurden 200 μL eines Lösungsmittels zugegeben (Mn, Zn: Essigsäure 80 Vol. – %; Cd: DMF). Die erhaltenen feuchten, weißen Pulver wurden an Luft getrocknet.

Hydrothermale Synthese: Einkristalle für $\text{Mn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnten über die Synthese im Multiklav erhalten werden. Dafür wurden jeweils 42.9 mg (0.17 mmol) Mangan(II)-acetat Tetrahydrat und 24.5 mg (0.17 mmol) Phosphonoessigsäure in 500 μL einer HCl -Lösung (0.05 mol L^{-1}) gelöst. Die Lösungen wurden in einer PTFE-Kammer des Multiklaven gemischt. Der Multiklav wurde für 3 Tage bei 150°C im Ofen belassen. Es wurden weiße Einkristalle erhalten, die abfiltriert und an Luft getrocknet wurden.

Synthese von $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Mechanochemische Synthese: Kupfer(II)-acetat Monohydrat und Phosphonoessigsäure wurden im Verhältnis 1:1 in den Stahlbecher gegeben bei einer Gesamtmasse von 600 mg. Zusätzlich wurden 200 μL Wasser der Reaktionsmischung hinzugefügt. Ein feuchtes, türkisfarbenes Pulver wurde erhalten und an Luft getrocknet.

Synthese von $\text{M}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$)

Mechanochemische Synthese: Das jeweilige Metallacetat, Phosphonoessigsäure (Gesamtmasse = 600 mg, Verhältnis 1:2) und 200 μL Methanol wurden in den Stahlbecher gegeben. Nach dem jeweiligen Mahlvorgang wurde ein weißes, feuchtes Pulver erhalten, welches an Luft getrocknet wurde.

Synthese von $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, α - und β - $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{COOH})_2$

Mechanochemische Synthese: Das Cadmiumcarboxymethylphosphonat Dihydrat $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde erstmalig genauso wie die jeweilige isomorphe Mn- und Zn-Verbindung synthetisiert. Mitunter bilden sich dabei aber die wasserfreien Verbindungen α - und β - $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{COOH})_2$ als Nebenprodukte. Die höchste Wahrscheinlichkeit für reines $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist es, wasserfreies Cadmiumacetat, Phosphonoessigsäure (Gesamtmasse = 600 mg, Verhältnis 1:2) und 200 μL Wasser beim Standard-Mahlvorgang zu benutzen. α - und β - $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{COOH})_2$ konnten meist nur zusammen erhalten werden. Reine Phasen bildeten sich nicht systematisch. Eine reproduzierbare Synthese für das Gemisch aus α - und β - $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{COOH})_2$, ohne andere Cadmium-Phasen, ist das trockene Vermahlen von Cadmiumacetat Dihydrat und Phosphonoessigsäure (Gesamtmasse = 1 g, Verhältnis 1:2) nach dem Standardprozedere. Der Zusatz von 300 μL 1,4-Dioxan führt zu β - $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{COOH})_2$ als Hauptprodukt.

Synthese von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Fällungsreaktion: Kupfer(II)-acetat Monohydrat (798.6 mg, 4 mmol) und Phosphonoessigsäure (560.1 mg, 4 mmol) wurden jeweils in 30 mL Wasser gelöst. Die Lösungen wur-

den gemischt und für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei konnte der Niederschlag eines hellblauen Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Es wurden 473.8 mg (Ausbeute = 55 %, bezogen auf Cu) eines hellblauen Pulvers erhalten.

Synthese von $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Hydrothermale Synthese: $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ konnte über die Synthese im Multiklav erhalten werden. Cobalt(II)-acetat Tetrahydrat (43.6 mg, 0.17 mmol) und Phosphonoessigsäure (24.5 mg, 0.17 mmol) wurden jeweils in 500 μL einer wässrigen HCl-Lösung (0.05 mol L^{-1}) gelöst. Beide Lösungen wurden in einer PTFE-Kammer des Multiklaven gemischt. Der Multiklav wurde für 3 Tage bei 150°C im Ofen belassen. Es wurde ein fliefelfarbenes Pulver erhalten, das abfiltriert und an Luft getrocknet wurde.

Synthese von $\text{Cd}_6(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_4$

Hydrothermale Synthese: $\text{Cd}_6(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_4$ wurde in einer Synthese im Multiklav erhalten. Dafür wurden 46.6 mg (0.17 mmol) Cadmiumacetat Dihydrat und 24.5 mg (0.17 mmol) Phosphonoessigsäure jeweils in 500 μL Wasser gelöst und gemeinsam in eine PTFE-Kammer des Multiklaven gefüllt. Der Multiklav wurde für 3 Tage im Ofen bei 150°C platziert. Es wurde ein weißes Pulver erhalten, das abfiltriert und an Luft getrocknet wurde.

3.3 Analytische Methoden

3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktometrie am Labor-Diffraktometer

In Diffraktometern wird die Röntgenstrahlung in Röntgenröhren erzeugt, welche unter Hochvakuum abgeschmolzen wurden. Die darin enthaltene Kathode emittiert Elektronen, welche durch eine Hochspannung (30-60 kV) zur Anode geleitet werden. Die Anode besteht aus einem hochreinen Metall, aus dem durch den Aufprall des Elektronenstrahls Elektronen herausgeschlagen werden. Dadurch entstehen in den Elektronenschalen des Metalls Elektronenlöcher. Diese werden durch Elektronen höherer Schalen aufgefüllt. Bei dem Übergang wird Röntgenstrahlung emittiert, welche charakteristisch für jeden Übergang ist. Diese Röntgenlinien werden mit großen Buchstaben bezeichnet, die für die Schale stehen, in die das Elektron übergegangen ist (K, L, M usw.). Ein griechischer Buchstabe gibt zusätzlich den Unterschied zwischen den Hauptquantenzahlen n der Schalen an, zwischen denen der Übergang stattgefunden hat (α wenn $\Delta n = 1$, β wenn $\Delta n = 2$, usw.). Die Röntgenlinien einzelner Übergänge werden durch die Feinstrukturaufspaltung weiter aufgespalten. Diese resultiert aus der Wechselwirkung von Spinmoment ($+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$) und Bahndrehimpuls (l) ($l \leq n-1$) zum Gesamtdrehimpuls j ($j = l \pm \frac{1}{2}$). Für die L-Schale ergeben sich somit die Drehimpulse $-\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$. Die Auswahlregel für einen Übergang von der L-Schale zur K-Schale lautet jedoch $\Delta l = \pm 1$, weshalb sich für diesen Übergang ein Dublett mit eng benachbarten Wellenlängen bildet. Die Linien werden als $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ bezeichnet. Da alle charakteristischen Röntgenstrahlen gleichzeitig emittiert werden, wird ein Monochromator benutzt, um monochromatische Strahlung zu erhalten. Meist wird die energiereiche K_{α} Strahlung benutzt. Als Monochromatoren dienen Metallfolien, die durch Absorption die unerwünschte Strahlung herausfiltern oder Einkristalle, welche die gewünschte Strahlung durch Reflexion separieren. Mit speziellen Monochromatoren ist es auch möglich $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Strahlung zu trennen.¹⁷¹

Die Funktionsweise der Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) wurde in Kapitel 2.4 beschrieben.

In dieser Arbeit wurde PXRD als Standardmethode zur Analyse der erhaltenen Produkte benutzt. Als Diffraktometer diente das D8 Discover (Bruker AXS, Deutschland). Es wurde in Transmissionsgeometrie gemessen. Dafür wurden die Proben im Mörser vermahlen und anschließend in Borosilikat-Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 0.5 mm, seltener auch 0.3 mm, überführt. Für gewöhnlich wurde in einem 2θ -Bereich von 4° bis 60° gemessen. Die Schrittweite betrug 0.009° . Zur Messung wurde Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) genutzt. Das Diffraktometer ist mit einem Johansson-Mono-

chromator und einem Lynxeye-Detektor ausgestattet. Für Standardmessungen betrug die Bestrahlungsdauer 0.3 s pro Schritt. Pulverdiffraktogramme zur Strukturlösung wurden mit einer Bestrahlungsdauer von bis zu 35 s pro Schritt gemessen.

Synchrotron-Röntgenpulverdiffraktometrie

Neben Laborgeräten kann auch Synchrotronstrahlung für die Röntgenpulverdiffraktometrie benutzt werden. Sie ist sehr intensiv und die Strahlung ist präzise parallel ausgerichtet (kollimiert), wodurch eine höhere 2θ -Winkelauflösung ermöglicht wird. Die Wellenlänge kann für die Messung passend zur Probe eingestellt werden.²⁰⁴ Synchrotronstrahlung entsteht, wenn geladene Teilchen, die sich mit relativistischer Geschwindigkeit bewegen, abgebremst werden oder ihre Bewegungsrichtung ändern. In modernen Synchrotronen werden Elektronen auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und in Hochvakuumröhren durch Magneten auf eine Kreisbahn gelenkt. Diese Speicherringe bestehen aus verschiedenen Segmenten (Abbildung 3.3). Einem geradlinigen Abschnitt (insertion device) folgt ein gebogener Abschnitt, in dem die Elektronen in den nächsten geradlinigen Abschnitt abgelenkt werden. Die Synchrotron-Strahlung wird in den gebogenen Abschnitten emittiert. In den geradlinigen Abschnitten können die Magnete so eingestellt werden, dass sie ein alternierendes Magnetfeld produzieren, wodurch die Elektronen oszillieren. Jede Oszillation führt zur Emission von Synchrotronstrahlung und über Anzahl, Amplitude, Frequenz und Richtung der Oszillation kann die Strahlung für verschiedenste Anwendungen ideal eingestellt werden. Für Synchrotron-PXRD Messungen sind vor allem die Ablenkmagneten und die, als Undulator und Wiggler bezeichneten, insertion devices interessant. Sie haben ihre Magnetfelder in der vertikalen Richtung, wodurch die Elektronen in der horizontalen Ebene abgelenkt werden.

In dieser Arbeit wurde für die *in situ* Untersuchung von Reaktionen (siehe Abschnitt 3.4) die Synchrotron-Strahlung des Bessy II (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Deutschland) benutzt. Dies war notwendig, da Röntgenstrahlung gebraucht wurde, die genug Energie hat, um PXRD durch die Reaktionsapparatur hindurch bei einer geeigneten Zeitauflösung zu ermöglichen. Für manche Produkte wurden PXRD-Messungen an der MS-Powder beamline (Swiss Light Source, Paul-Scherrer-Institut, Schweiz) durchgeführt.²⁰⁵ Mit den hochaufgelösten, intensiven Pulverdiffraktogrammen konnten Strukturen gelöst werden, die über eine Labor-PXRD Messung nicht zugänglich waren.

3.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallisation der Metallphosphonate aus Lösung führte mitunter zu Einkristallen. Die Struktur der Verbindung konnte dann über die Einkristallstrukturanalyse aufge-

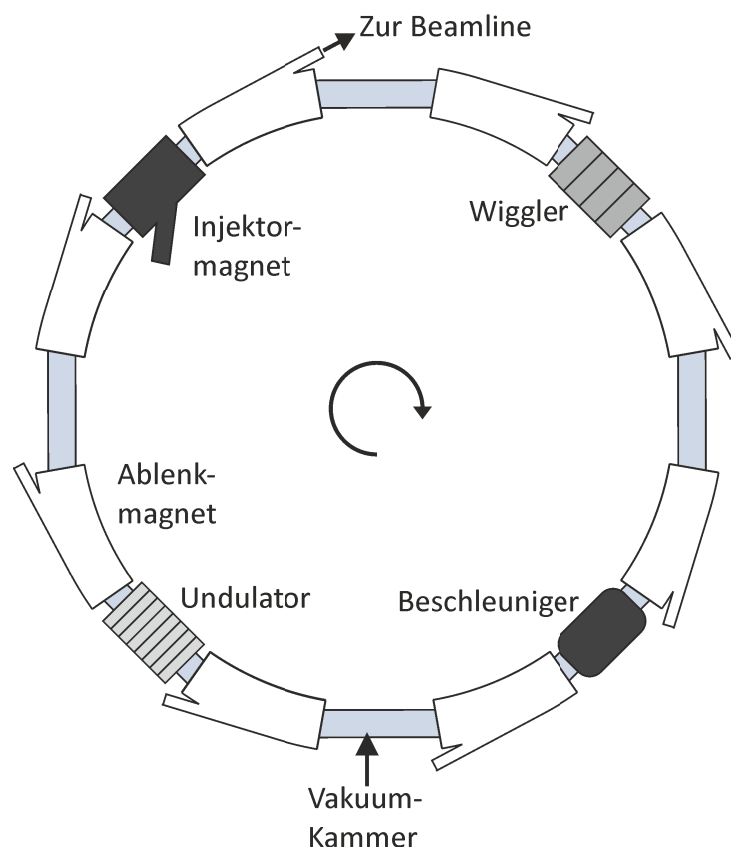


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Synchrotron-Speicherrings. Der runde Pfeil zeigt die Richtung des Elektronenstrahl-Stroms an, nach Referenz²⁰⁴.

klärt werden. Um bei einem Einkristall alle Netzebenen zu erfassen, muss dieser im Raum bewegt werden. Über orientierte Aufnahmen werden eine gewisse Anzahl von Reflexen gesucht und daraus die Orientierungsmatrix sowie die Gitterkonstanten der Elementarzelle bestimmt. Anhand dieser Daten können die Parameter wie Detektorabstand, Winkelbereiche, Schrittweite und Bestrahlungsdauer für die eigentliche Messung bestimmt werden. Die Messung kann bis zu 48 h dauern. Das erhaltene Beugungsbild wird auf Nebeneffekte wie Überstruktur, Verzwillung, Satelliten und diffuse Streuung untersucht. Danach kann die Bestimmung des Reflexprofils erfolgen. Durch Lorentz- und Polarisationskorrekturen wird eine Datenreduktion vorgenommen, die die Berechnung der Strukturfaktoren erlaubt. Anschließend kann noch eine Absorptionskorrektur erfolgen. Aus dem Beugungsbild kann die (vorläufige) Raumgruppe bestimmt werden. Mittels Patterson- oder direkter Methoden erfolgt nun die Suche nach dem Strukturmotiv. Die erhaltene Struktur wird über die Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Danach werden anisotrope Auslenkungsfaktoren eingeführt und eventuell alternative Raumgruppen getestet. Für den besten Strukturvorschlag können schließlich die Bindungslängen

und Winkel berechnet werden.^{206,207}

Die Auswahl passender Einkristalle erfolgte unter dem Stereomikroskop MZ12.5 (Leica Microsystems, Deutschland). Der gewählte Kristall wurde an einem Goniometerkopf befestigt und dieser in das Einkristalldiffraktometer D8 Venture (Bruker AXS, Deutschland) eingesetzt. Zur Messung wurde Mo_α -Strahlung ($\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$) benutzt. Als Monochromator diente ein Graphit-Kristall. Alle Messungen wurden bei 293 K durchgeführt.

3.3.3 EXAFS-Spektroskopie

Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy, XAS) basiert auf der Wechselwirkung des einfallenden Röntgenstrahls mit Materie. Durchdringt ein Röntgenstrahl eine Probe, wird seine Intensität durch Absorptionsprozesse abgeschwächt. Wird ein Röntgen-Photon von einem Atom absorbiert, wird die überschüssige Energie auf ein Elektron übertragen, welches dadurch aus seiner Schale herausgeschlagen wird. Dieser Prozess wird photoelektrischer Effekt genannt. Ein kernnahes Elektronenloch kann durch ein Elektron einer höheren Schale wieder aufgefüllt werden. Dabei kommt es zur Emission der fluoreszierenden charakteristischen Röntgenstrahlung (siehe Abschnitt 3.3.1). Durch diese emittierte Röntgenstrahlung können Elektronen höherer Schalen aus dem Atom gelöst werden. Diese sekundär emittierten Elektronen werden als Auger-Elektronen bezeichnet. Die Abschwächung der Ausgangsintensität I_0 des Röntgenstrahls zur Intensität I_1 kann in Abhängigkeit vom Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ und der Probendicke d mit folgender Formel beschrieben werden:²⁰⁸

$$I_1 = I_0 e^{-\mu(E)d} \quad (3.4)$$

Der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ beschreibt wie stark Röntgenstrahlen absorbiert werden in Abhängigkeit von der Energie E des Röntgenstrahls. Generell sinkt $\mu(E)$ langsam mit steigender Energie, die Röntgenstrahlung kann also tiefer eindringen. Hat ein Röntgenstrahl-Photon die passende Energie, um Elektronen aus einer bestimmten Schale herauszuschlagen, kommt es zu einem starken Anstieg von $\mu(E)$, den sogenannten Absorptionskanten. Die Lage der Absorptionskanten in Abhängigkeit von E ist charakteristisch für jedes Element und die Schale, aus der das Elektron stammt.²⁰⁹ Bei höheren Energien nach der Kante sinkt $\mu(E)$ wie zuvor. Der Bereich im Absorptionsspektrum nach der Kante wird in drei Regionen aufgeteilt: Die Röntgenabsorption-Nahkantenstruktur (X-ray absorption near-edge structure, XANES, $\pm 10 \text{ eV}$ der Absorptionskante), die Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur (near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS), $10\text{-}50 \text{ eV}$ nach der Absorptionskante) und die erweiterte Röntgenabsorption-Feinstruktur (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS, $50\text{-}1000 \text{ eV}$ nach der Absorptionskante). Da die XANES- und die NEXAFS-Region durch

den Peak der Absorptionskante und multiple Streuvorgänge bestimmt sind, wird für die Analyse der Feinstruktur meist die EXAFS-Region verwendet, die durch Einzelstreuvorgänge bestimmt wird. Nach der Absorption eines Röntgen-Photons durch ein Atom und dem Herausschlagen eines Elektrons, breitet sich die Wellenfunktion des Photoelektrons als sphärische Welle, ausgehend vom absorbierenden Atom, aus. Trifft diese Welle auf benachbarte Atome, wird sie durch diese gestreut und eine rückgestreute Wellenfunktion entsteht. Die Interferenzen zwischen der ursprünglichen und den rückgestreuten Wellenfunktionen sorgen für den oszillierenden Verlauf des Absorptionsspektrums in der EXAFS-Region.²⁰⁸ Um die EXAFS-Daten zu analysieren, wird die dimensionslose Größe $\chi(k)$ eingeführt. Sie ist definiert als:²¹⁰

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\Delta\mu_0} \quad (3.5)$$

$\mu(k)$ ist die gemessene Absorption oberhalb der Kante, $\mu_0(k)$ ist die Absorption des Spektrums ohne die EXAFS-Oszillationen und $\Delta\mu_0$ ein Normalisierungsfaktor. Die Größen hängen von der Wellenzahl k ab. k ist definiert als die Photonenenergie E oberhalb der Energie der Absorptionskante E_0 unter Berücksichtigung der Elektronenmasse m_e ($\hbar = h/2\pi$, h = Plancksches Wirkungsquantum):²¹⁰

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (3.6)$$

Der Bereich des Absorptionsspektrums oberhalb der Kante wird deshalb auch als k -Raum bezeichnet. $\chi(k)$ ist über den folgenden Term mit der Wellenzahl k verknüpft:^{208,210}

$$\chi(k) \propto \sum_i \frac{N_i f_i(k)}{k r_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2r_i/\lambda} \sin(2k r_i + \alpha_i(k)) \quad (3.7)$$

Dabei ist $\chi(k)$ die Summe über N_i rückstreuende Atome, f_i ist die charakteristische Streuamplitude für das Atom, σ_i ist der Debye-Waller-Faktor, der mit der Schwingung der Atome assoziiert wird, r_i ist der Abstand vom absorbierenden Atom, λ die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons und α_i die Phasenverschiebung der sphärischen Welle. Durch eine Fourier-Transformation der Amplitude der Feinstruktur $\chi(k)$ wird eine Realraum-Verteilung der rückstreuenden Atome, die das absorbierende Atom umgeben, erhalten. Über die EXAFS-Spektroskopie kann so die lokale Umgebung des absorbierenden Atoms erhalten werden, also die Anzahl und Art der Atome sowie ihr Abstand. Die benachbarten Atome müssen dafür nicht im chemischen Sinn an das absorbierende Atom gebunden sein.²¹⁰

In dieser Arbeit wurde die EXAFS-Spektroskopie benutzt, um Strukturvorschläge, erhalten aus der Strukturlösung aus PXRD-Daten, zu evaluieren. Die Messungen wur-

den an der BAMline (Bessy II, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Deutschland) durchgeführt.²¹¹ Die Energie der Röntgenstrahlung wurde durch einen Doppel-Kristall-Monochromator eingestellt. Die Größe des Strahlflecks betrug 4 mm x 1 mm. Die Messungen wurden an den jeweiligen K-Kanten des untersuchten Elements in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Die Schrittweite betrug 0.5 eV im Nahkantenbereich und 0.04 Å im k-Raum. Für die Messungen wurden die Proben mit Bornitrid vermischt und in einem Probenträger aus Polycarbonat (Makrolon®) fixiert. Die EXAFS-Daten wurden über die Programme ATHENA und ARTEMIS ausgewertet, die zum IFEFFIT Paket (Version 1.2.11) gehören.²¹² Die Strukturen aus der PXRD-Analyse wurden theoretisch modelliert und an das gemessene Spektrum in ARTEMIS angefitet. Die Güte des Fits kann über den R-Wert bestimmt werden. Die so ermittelten Abstände der Atome vom absorbierenden Atom wurden mit den Abständen aus dem vorgegebenen Modell verglichen. Über die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung kann dann bestimmt werden, wie gut das Modell zum erhaltenen EXAFS-Spektrum passt.

3.3.4 Raman-Spektroskopie

Der Raman-Effekt wurde 1928 experimentell von Chandrasekhara Raman nachgewiesen.²¹³ Dabei handelt es sich um die inelastische Streuung von monochromatischem Licht an Molekülen. Für die klassische Erklärung werden virtuelle Molekülniveaus eingeführt. Durch das eingestrahlte Licht wird der Energiezustand eines Moleküls auf ein angeregtes virtuelles Niveau angehoben. Elastische oder Rayleigh-Streuung liegt vor, wenn das Molekül anschließend auf sein altes Niveau zurückkehrt und Licht der gleichen Wellenlänge emittiert wird. Fällt das Molekül jedoch auf ein höheres Niveau als vor der Anregung zurück, wird Licht mit einer höheren Wellenlänge emittiert. Es erfolgt eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen, die sogenannte Stokes-Raman-Streuung. Wenn das Molekül sich vor der Anregung bereits in einem angeregten Zustand befand und nach der Lichteinstrahlung auf ein niedrigeres Niveau zurück kehrt, wird Licht mit einer niedrigeren Wellenlänge emittiert. Dies wird Anti-Stokes-Raman-Streuung genannt. Um unabhängig von der eingestrahnten Wellenlänge zu sein und Raman-Spektren vergleichen zu können, werden die Raman-Streulinien für gewöhnlich in relativen Wellenzahlen $\Delta\nu$, als Verschiebung zur Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, angegeben.^{214,215}

Mit der Raman-Spektroskopie werden Schwingungsspektren von Molekülen aufgenommen. Über Datenbanken können Verbindungen und einzelne Molekülschwingungen identifiziert werden.

Für die Raman-Spektroskopie wurde der Raman RXN1™ Analyzer (Kaiser Optical systems, Frankreich) benutzt. Der Laser hat eine Wellenlänge von $\lambda = 785$ nm. Es standen zwei kontaktlose Probenköpfe mit Arbeitsdistanzen von 1.5 cm und 6 cm zur

Verfügung. Der Brennfokus ist 1x1 mm. Als Detektor fungiert eine CCD-Kamera mit 1024x256 Pixeln.

3.3.5 Elektronenbeugung

Für Beugungsexperimente an kristallinen Materialien können neben Röntgenstrahlung auch Elektronen verwendet werden. Geladene Elektronenstrahlen besitzen einen höheren Wirkungsquerschnitt und lassen sich besser fokussieren als Röntgenstrahlung, wodurch Beugungsbilder auch von Nanokristallen aufgenommen werden können.²¹⁶ Aufgrund der kleinen Wellenlänge der Elektronen sind die Beugungsbilder näherungsweise 2D Abschnitte des reziproken Raums senkrecht zum einfallenden Strahl. Durch die Bewegung des Kristalls im Raum kann aus der Kombination solcher Abschnitte ein 3D-Datensatz erhalten werden.²¹⁶ Traditionell werden die Daten durch das Auffinden von orientierten, niedrig indizierten Zonen erfasst. Ein neuer Ansatz ist die automatisierte Beugungstomographie (automated diffraction tomography, ADT). Hier wird der Kristall um eine frei wählbare Achse geneigt, mit einer festen Schrittweite, wodurch nicht orientierte Beugungsbilder aufgenommen werden (Abbildung 3.4). Dadurch kann nahezu der gesamte reziproke Raum untersucht werden. Dieser Ansatz verringert die Anzahl symmetrisch äquivalenter Reflexe und erhöht dabei die Anzahl unabhängiger Reflexe, die detektiert werden können. Dadurch wird ein umfassenderes Datenset bestimmt, als es mit der traditionellen Methode möglich ist. Zudem muss keine manuelle Orientierung des Kristalls erfolgen.²¹⁷ Eine weitere Möglichkeit ist die Rotationsmethode. Der Elektronenstrahl wird in vielen kleinen Schritten geneigt, während der Kristall in wenigen, großen Schritten gedreht wird.²¹⁸

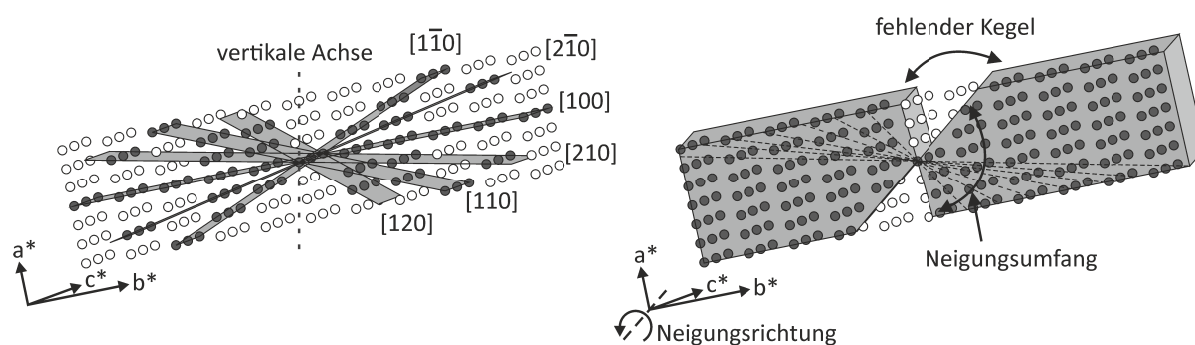


Abbildung 3.4: Links: Datenerfassungsgeometrie bei der traditionellen Elektronenbeugung durch die Auswahl niedrig indizierter, orientierter Zonen (graue Flächen) in einer Neigung um c^* . Rechts: ADT Methode, bei der nicht-orientierte Streubilder durch die Neigung um eine frei gewählte Achse mit fester Schrittweite (gestrichelte schwarze Linien) genutzt werden. Reflexe des reziproken Raums sind als Kugeln angedeutet. Schwarze Kugeln = Reflexe können gemessen werden; weiße Kugeln = Reflexe nicht messbar; nach Referenz²¹⁷.

Durch die Analyse des dreidimensionalen Beugungsbildes kann die Rekonstruktion und Untersuchung des reziproken Raumes erfolgen, woraus die Gitterkonstanten, die Raumgruppe und eine Liste der Intensitäten der gemessenen Reflexe bestimmt werden kann.²¹⁹ Vor dieser Analyse findet eine Datenvorbehandlung statt, die eine Korrektur des Untergrundes, der Zentrierung des Beugungsbilds und der Rotationsachse einschließt. Für die Analyse existieren dann zwei Möglichkeiten: (i) Bei der vollständigen Integration wird der gesamte Datensatz benutzt. Die Analyse solch großer Datenmengen benötigt jedoch viel Zeit und große Rechenleistungen. Dafür können spezielle Struktureffekte, wie partielle Fehlorderungen, Verzerrungen oder Überstrukturen aufgeklärt werden. (ii) Eine zweite Möglichkeit ist die Datenreduktion. Dafür müssen in jedem Beugungsbild Peakpositionen extrahiert werden. Aus den ermittelten Positionen können dann die Gitterkonstanten ermittelt werden.²¹⁹

In dieser Arbeit wurde Elektronenbeugung mit dem FEI TECNAI F30 TEM durchgeführt, ausgestattet mit einer Feldemissionskathode (300 kV). Die Daten wurden mit der ADT-Methode aufgenommen. Dafür wurde ein Hochneigungs-Tomographie Halter (Fischione, USA) mit einem Neigungswinkel von $\pm 60^\circ$ und einer Neigungsschrittweite von 1° eingesetzt. Die Daten wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K aufgenommen. Die Elektronendosisleistung betrug $1 \text{ e}\text{\AA}^{-2}\text{s}^{-1}$. Die Datenauswertung erfolgte mit der ADT3D-Software (Nanomegas, Belgien). Beugungsbilder wurde mit der eMap-Software (Analitex, Schweden) simuliert.

3.3.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse dient der quantitativen Bestimmung der Gehalte von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in einer chemischen Verbindung. Je nach Gerät ist es auch möglich, die Gehalte anderer Elemente (S, O, P, etc.) zu ermitteln. Unabhängig vom Verfahren sind die Schritte meistens gleich. Die Probe wird eingewogen und mit Hilfe von Sauerstoff verbrannt. Es können reiner Sauerstoff, Gasgemische oder feste Sauerstoffdonatoren genutzt werden. Anschließend folgt eine katalytische Nachverbrennung, um eine vollständige Verbrennung zu garantieren. Die Oxidationsprodukte werden danach getrennt und ihre Gehalte bestimmt.²²⁰ Heutzutage verläuft die Elementaranalyse automatisiert. Die Trennung erfolgt meist mittels Gaschromatographie. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor wird für die Quantifizierung genutzt.²²¹

In dieser Arbeit wurden die Elementaranalysen mittels dem Euro EA Elementaranalysator (HEKAtech GmbH, Deutschland) durchgeführt.

3.4 *In situ* Untersuchungen von Reaktionsverläufen

Die Aufbauten für die *in situ* Untersuchungen von Reaktionsverläufen wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel nur die Parameter des optimierten Aufbaus präsentiert. Alles weitere wird in Abschnitt 4.1 beschrieben.

3.4.1 *In situ* Untersuchungen mechanochemischer Reaktionen

Bei den *in situ* Untersuchungen wurden die mechanochemischen Reaktionen wie in Abschnitt 3.2.1 durchgeführt. An Stelle des Stahlbechers wurde jedoch ein speziell gefertigter Plastikbecher, bestehend aus Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polycarbonat (Makrolon®), benutzt. Die Edukte wurden zusammen mit eventuellen Lösungsmitteln und zwei Stahlkugeln (10 mm, 4 g) in den Becher überführt und dieser in die Pulverisette 23 (Fritsch, Deutschland) eingespannt. Die Reaktionsmischung wurde dann bei 20-50 Hz für 15-40 min vermahlen.

Beim Standard-Aufbau für die Untersuchung von mechanochemischen Reaktionen wurden *in situ* PXRD- und Raman-Spektroskopie-Messungen gekoppelt durchgeführt. Die Messungen wurden an der μ Spot-Beamline (Bessy II, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Deutschland) durchgeführt.²²² Die Diffraktogramme wurden mit einem zweidimensionalen MarMosaic-CCD-Detektor aufgenommen. Der Detektor besitzt 3072x3072 Pixel und die Pixel sind 73 μ m groß. Die Belichtungszeit betrug 30 s. Zwischen den Messungen lag eine Verzögerungszeit von 3-4 s. Zur Aufbereitung der Streubilder wurde der Algorithmus des Programms Fit2D benutzt.²²³ Durch eine Umwandlung des Streuvektors Q in den Beugungswinkel 2θ für Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung konnten die erhaltenen Daten direkt mit den Labordaten verglichen werden. Die Raman-Spektren wurden mit dem Raman RXN1™ Analyzer (Kaiser Optical systems, Frankreich) aufgenommen. Die Wellenlänge betrug $\lambda = 785$ nm. Der Probenkopf hatte einen Arbeitsabstand von 6 cm und einen Brennfokus von 1x1 mm. Das Gerät ist mit einer CCD-Kamera (1024x256 Pixel) ausgestattet. Es wurden 5 Spektren mit einer Belichtungszeit von 5 s aufgenommen und anschließend addiert. Alle 30 s wurde eine neue Messung gestartet. Bei manchen Synthesen konnten keine Raman-Spektren simultan aufgenommen werden, da die Edukte oder das Produkt zu stark fluoreszierten. In solchen Fällen wurde die Synthese ausschließlich mit PXRD verfolgt.

Es wurde ein zweiter Aufbau für die *in situ* Untersuchung des Temperaturverlaufs einer mechanochemischen Reaktion entworfen. Der Aufbau entspricht dem zuvor beschriebenen, mit dem Unterschied, dass hier Raman-Spektroskopie- und Thermographie-Messungen gekoppelt wurden. Für die Thermographie-Messungen wurde eine Infrarot (IR) Kamera, ausgestattet mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellurid- (MCT-) „Focal-

Plane-Array-“ (FPA-) Detektor, benutzt. Dieser Detektor ist sensitiv im Spektralbereich von 8 μm bis 9 μm . Die Thermogramme wurden mit einer Frequenz von 50-60 Hz in einem Arbeitsabstand von 0.7 m aufgenommen. Im Spektralbereich der Kamera ist PMMA undurchlässig für IR-Strahlung, sodass die Temperatur direkt auf der Becher-Oberfläche bestimmt wurde.

3.4.2 *In situ* Untersuchungen von Fällungsreaktionen

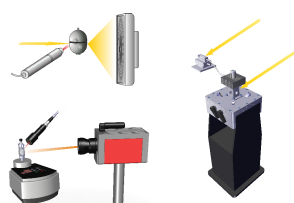
In situ Untersuchungen von Fällungsreaktionen wurden im Stopped-Flow-Modul SFM-3000 (Bio-Logic SAS, Frankreich), ausgestattet mit einem Kapillaraufsatz, durchgeführt. Das SFM-3000 besitzt drei Vorratskammern, von denen zwei jeweils mit Lösungen der Edukte und die dritte mit einer Waschlösung befüllt wurden. Die Steuerung der Vorratskammern erfolgte mit dem Programm Bio-Kine32 (Version 4.70, Bio-Logic SAS, Frankreich). Für eine Reaktion wurden die Lösungen der Edukte im integrierten Mischer gemischt und die Reaktionslösung durch die Kapillare im Kapillaraufsatz gedrückt. Für die Messungen wurde eine spezial-gefertigte Erweiterung benutzt. Das Ende des Kapillaraufsatzes wurde über austauschbare Schläuche mit einem horizontalen Kapillarhalter verbunden. Die Messungen wurden im Kapillaraufsatz sowie im horizontalen Kapillarhalter durchgeführt. Die Reaktionen wurden mittels Synchrotron-PXRD verfolgt, durchgeführt an der μSpot -Beamline (Bessy II, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Deutschland).²²² Die Spezifikationen dieser Beamline wurden im vorhergehenden Abschnitt 3.4.1 beschrieben.

Es existieren zwei mögliche Messmodi: (i) Um kurze Reaktionszeiten zu bestimmen, kann gemessen werden, während die Reaktionslösung durch die Apparatur fließt. Dadurch können längere Messungen für bestimmte Zeitpunkte durchgeführt werden. Der Reaktionszeitpunkt wurde ermittelt aus der Flussrate und dem Volumen der Strecke, die die Reaktionslösung bis zum Ort der Messung passiert hat. Jeder Zeitpunkt wurde zweimal mit einer Belichtungszeit von 30 s gemessen. (ii) Für längere Reaktionszeiten wurden Scan-Messungen durchgeführt. Dafür wurde die Reaktionslösung in den horizontalen Kapillarhalter überführt und dort belassen. Bei den Scan-Messungen betrug die Belichtungszeit 30 s und zwischen den Messungen bestand eine Verzögerung von 3-4 s.

Die Daten wurden auf die gleiche Art ausgewertet, wie es im vorherigen Abschnitt 3.4.1 beschrieben wurde.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 *In situ* Untersuchungen von Reaktionsverläufen



M. Wilke[‡], L. Batzdorf[‡], F. Fischer[‡], K. J. Wenzel, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1799-1802.

M. Wilke, A. Kabelitz, T. E. Gorelik, A. G. Buzanich, U. Reinholz, U. Kolb, K. Rademann, F. Emmerling, *Dalton-Trans.* **2016**, *45*, 17453-17463.

M. Wilke[‡], H. Kulla[‡], F. Fischer[‡], M. Röllig, C. Maierhofer, F. Emmerling, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1664-1667.

Wesentliche Aspekte:

- Es wurden drei Aufbauten für die *in situ* Untersuchung von Reaktionsverläufen entwickelt:
 - Für mechanochemische Reaktionen mittels Synchrotron-PXRD und Raman-Spektroskopie.
 - Für mechanochemische Reaktionen mittels Thermographie und Raman-Spektroskopie.
 - Für Fällungsreaktionen bei Raumtemperatur mittels Synchrotron-PXRD.

Um mechanochemische Reaktionen untersuchen zu können, wurden zuerst *ex situ* Methoden verwendet. Dafür wurde der Mahlvorgang in festen Zeitabschnitten unterbrochen, der Reaktor geöffnet und ein kleiner Teil des Pulvers entnommen. Dieses wurde schließlich untersucht und konnte somit Hinweise auf den Reaktionsprozess geben. Die Methode hat jedoch mehrere Nachteile: Die Reaktion wird unterbrochen, wodurch die ermittelten Zeiten nicht den realen entsprechen müssen. Das Öffnen des Reaktors kann außerdem zur Veränderung der Atmosphäre im Reaktor führen, wenn bspw. gasförmige Nebenprodukte entweichen. Zudem wurden einige Reaktionen beschrieben, die nach einer kurzen mechanischen Aktivierung selbstständig weiter laufen, ohne dass ein weiterer

Energieeintrag notwendig wäre.^{117–119} Eigene Ergebnisse einer mechanochemischen Synthese eines MOFs mit einem Polyoxometallat in den Poren zeigten, dass diese Reaktion bereits selbst fortpflanzend ist, wenn nur zwei der drei Edukte vorgemahlen werden.²²⁴ Da zwischen der Entnahme des Pulvers und einer Messung immer eine gewisse Zeit liegt, können solche Reaktion nicht realistisch untersucht werden. Diese Probleme werden durch den Einsatz von *in situ* Untersuchungen vermieden. Dadurch wird die Messung von Zwischenphasen unter realistischen Bedingungen ermöglicht.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden drei Aufbauten für die *in situ* Untersuchung von Reaktionsvorgängen entwickelt (siehe dazu auch Abschnitt 3.4). Der erste Aufbau ermöglicht die Verfolgung mechanochemischer Reaktionen mittels Synchrotron-PXRD und Raman-Spektroskopie.²²⁵ Mit einem zweiten Aufbau konnten mechanochemische Reaktionen mittels einer Infrarot-Kamera thermographisch *in situ* verfolgt werden.²²⁶ Beim dritten Aufbau wurde ein Stopped-Flow-Modul (SFM) eingesetzt, um Fällungsreaktionen *in situ* mittels Synchrotron-PXRD zu untersuchen.²²⁷ In diesem Kapitel werden die Aufbauten, die Messbedingungen und ein allgemeiner Weg zur Datenauswertung beschrieben. Die Ergebnisse der *in situ* Untersuchungen werden für die jeweiligen Verbindungen in den entsprechenden Kapiteln behandelt. Fotos der Aufbauten sind im Anhang gezeigt (Abbildung A.1-A.3).

4.1.1 Aufbauten für die *in situ* Untersuchungen mechanochemischer Synthesen

Um die *in situ* Untersuchung unter realistischen Bedingungen durchzuführen, wurde die gleiche Mühle verwendet, die auch für die Synthesen eingesetzt wurde (Pulverisette 23, Fritsch, Deutschland, Abschnitt 3.2.1). An Stelle des Mahlbechers aus Stahl wurde jedoch ein speziell gefertigter Mahlbecher aus Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polycarbonat (Makrolon®) genutzt. Dieser wurde nach den Maßen des Stahlbechers konstruiert. Für eine höhere Stabilität wurden später lediglich einzelne Elemente der Außenseite verstärkt (Abbildung 4.1). Um die Mühle außerhalb des Messbereiches starten zu können, wurde ein spezieller Startmechanismus entwickelt, durch den die Start- und Stopp-Tasten mittels einer Kabelfernbedienung betätigt werden konnten (Abbildung 3.1).

***In situ* Untersuchungen mittels Synchrotron-PXRD und Raman-Spektroskopie**

Der experimentelle Aufbau für die *in situ* Untersuchungen von mechanochemischen Reaktionen mittels Synchrotron-PXRD und Raman-Spektroskopie ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Die Mühle wurde im Messbereich so platziert, dass der Röntgenstrahl 4-5 mm oberhalb der Bechermitte auf den Becher trifft, wenn dessen Halterung

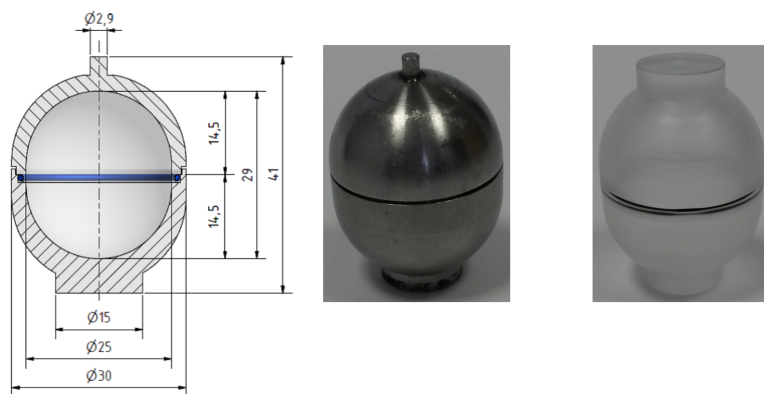


Abbildung 4.1: Konstruktionsplan für den ersten Polymermahlbecher (**links**) nach Vorbild des originalen Mahlbechers aus Stahl (**mitte**). Im Laufe der Arbeit wurden die Polymermahlbecher auf ihre Stabilität hin optimiert (**rechts**).

an der untersten Position ist und den äußeren Rand des Bechers passiert. Während des Mahlvorgangs schwingt der Becher mit einer Amplitude von 9 mm, sodass der Röntgenstrahl stets den mittleren Bereich des Bechers durchdringt (Abbildung 4.3). Durch die Positionierung am Randbereich betrug die Weglänge des Röntgenstrahles im Becher 5 mm. Somit konnte vermieden werden, dass die Mahlkugeln in den Strahlengang geraten. Weiterhin konnte eine Verbreiterung der Reflexe bzw. das Auftreten von Doppelreflexen minimiert werden. Die Ramansonde wurde senkrecht zur Richtung des Röntgenstrahles platziert. Sie hat eine Arbeitsdistanz von 6 cm und wurde hinter die Becherwand in das Innere des Mahlbechers fokussiert.

Mahlbecher beider zur Verfügung stehender Materialien wurden für die Synthesen eingesetzt. Die Wahl des Bechermaterials für die jeweilige Reaktion war abhängig von der Beständigkeit des Materials gegenüber den eingesetzten Reaktanden und Lösungsmitteln. Sowohl PMMA als auch Makrolon® sind durchlässig für Röntgenstrahlung. Die Polymere streuen die Röntgenstrahlung nicht, erzeugen jedoch einen wesentlich höheren Untergrund (Abbildung 4.4a). In der Auswertung der PXRD-Daten wurde deshalb stets mit dem Programm Diffrac.Eva (Version 4.1.1, Bruker AXS, Deutschland) der Untergrund abgezogen. Die Darstellung der zeitabhängigen Pulverdiffraktogramme einer Reaktion erfolgte als 2D-Plot: Die eindimensionalen Pulverdiffraktogramme werden chronologisch hintereinander sortiert. Die Ansicht von oben ergibt dann den 2D-Plot, Peaks werden mit schwarz gekennzeichnet und Intensitäten an der Basislinie mit weiß. In den Raman-Spektren zeigen sich für beide Materialien deutliche Banden (Abbildung 4.4b). Dennoch ist es möglich, bei Raman-aktiven Verbindungen die Banden der Edukte und Produkte zu identifizieren. Die Raman-Spektren werden zur Darstellung übereinander angeordnet, um die Entwicklung der Banden mit der Zeit beobachten zu können.

Die Durchführung für Standardmessungen wurde in Abschnitt 3.4.1 beschrieben. Die

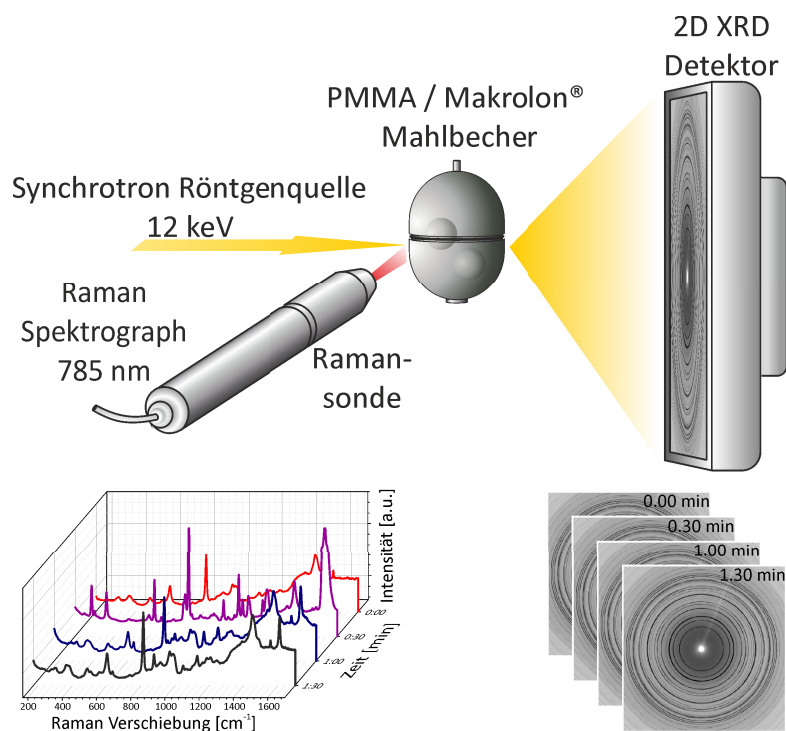


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die *in situ* Untersuchung mechanochemischer Synthesen mittels Synchrotron-PXRD und Raman-Spektroskopie.

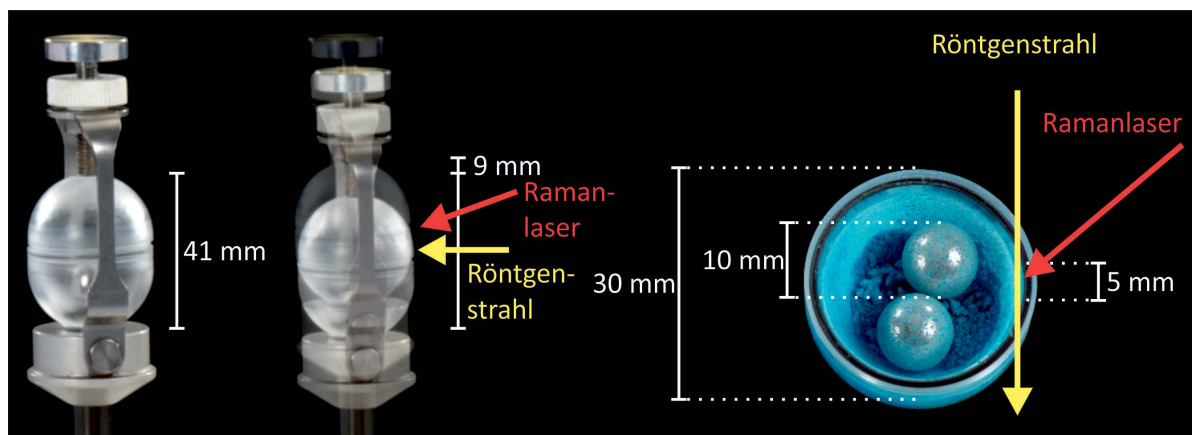


Abbildung 4.3: Ansicht des Polymermahlbechers in der Startposition (**links**) und des Bechers während des Mahlvorgangs (**mitte**). Der 41 mm hohe Mahlbecher schwingt mit einer Amplitude von 9 mm um die Positionen des Laserstrahls (roter Pfeil) und des Röntgenstrahls (gelber Pfeil). Ansicht des Polymermahlbecher nach der Synthese der Modellverbindung HKUST-1 (**rechts**), mit Angaben zur Breite des Bechers (30 mm), des Durchmessers der Stahlkugeln (10 mm), des Strahlengangs des Röntgenstrahls (gelber Pfeil) im Mahlbecher (5 mm) und der Position des Laserstrahls (roter Pfeil).

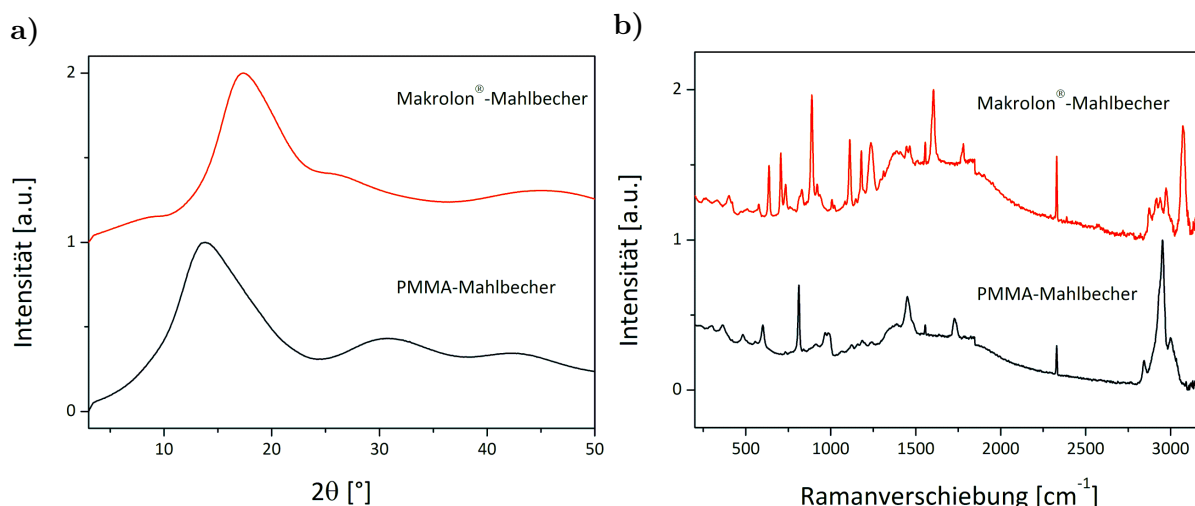


Abbildung 4.4: a) Pulverdiffraktogramme für die leeren Polymermahlbecher, gemessen mit Synchrotron-XRD und umgerechnet auf Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung. b) Raman-Spektren der leeren Polymermahlbecher.

Zeitauflösung für eine Reaktion beträgt somit 30 s. Deshalb und aufgrund der Verzögerungszeit zwischen zwei XRD-Messungen werden alle Zeitangaben auf 15 s gerundet. Die Ramanspektren können im 30 s-Abstand beschrieben werden. Diese gleichmäßige Zeitauflösung beider Methoden erleichtert den Vergleich. Beide ergänzen sich zudem sehr gut in ihrer Kombination. PXRD liefert Informationen über kristalline Verbindungen. Neben der Phasenidentifizierung kann anhand der Intensität auch der Anteil der jeweiligen Verbindung zum jeweiligen Zeitpunkt abgeschätzt werden. Durch den Mahlvorgang ist eine statistische Verteilung des Pulvers im Strahlengang sehr wahrscheinlich. Es lassen sich somit der Anfang, die Zeitpunkte intermediärer Phasen sowie das Ende einer Reaktion bestimmen. Raman-Spektroskopie hingegen detektiert die molekularen Zustände und erlaubt somit auch die Detektion von amorphen Phasen. Dafür ist aber eine gewisse Raman-Aktivität erforderlich und die Verbindungen dürfen bei der eingesetzten Wellenlänge nicht fluoreszieren. In der Regel konnte bei den Raman-Spektren nur zwischen der freien und der koordinierenden Phosphonsäure unterschieden werden, auch wenn es mehrere kristalline Phasen mit verschiedenen Strukturen gab. Mit dieser Methode konnten die Gegenwart der freien Phosphonsäure sowie Anfangs- und Endzeitpunkt der Reaktion validiert werden.

***In situ* Untersuchungen mittels Thermographie**

Der schematische Aufbau für die *in situ* Untersuchung von mechanochemischen Reaktionen mittels Thermographie kombiniert mit Raman-Spektroskopie ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Thermographie-Messungen wurden ausschließlich im PMMA-Mahlbecher

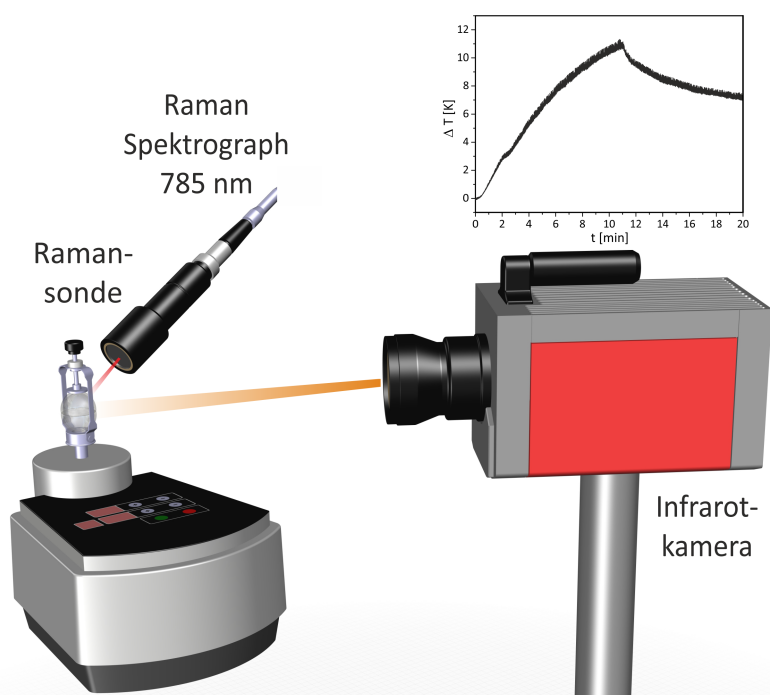


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die gleichzeitige Aufnahme von Raman-Spektren und Thermogrammen während einer mechanochemischen Reaktion.

durchgeführt, unterschieden sich sonst aber nicht von den zuvor beschriebenen *in situ* Untersuchungen. Die Durchführung für die Messungen wurde in Abschnitt 3.4.1 beschrieben. Die Frequenz der IR-Kamera konnte passend zur Schwingungsfrequenz der Mühle eingestellt werden: (i) Für Reaktionen bei 50 Hz wurden die Thermogramme mit der gleichen Frequenz aufgenommen, (ii) für Reaktionen bei 30 Hz betrug die Frequenz der IR-Kamera 60 Hz.

Für die Auswertung wurde zuerst das vor der Reaktion aufgenommene Thermogramm von der gesamten Messreihe abgezogen. Alle Temperaturangaben sind demnach die Differenz zur Starttemperatur. Es wurde eine Position in der Mitte des Mahlbechers ausgewählt (12x3 Pixel). Über diesen Bereich wurde die Temperatur gemittelt und schließlich in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Die Temperaturfluktuation betrug aufgrund der Bewegung des Mahlbechers bis zu 1 K, was über dem üblichen Untergrundrauschen liegt (35-50 mK). Die Temperaturen wurden auf der Oberfläche gemessen, demnach kann die eigentliche Temperatur im Mahlbecher durchaus größer sein. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde eine Metallphosphonat-Synthese mit Thermographie untersucht. Sie wird in Kapitel 4.2 beschrieben.

4.1.2 Aufbau für die *in situ* Untersuchungen von Fällungsreaktionen

Abbildung 4.6 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau für die *in situ* Untersuchungen von Fällungsreaktionen mittels Synchrotron-PXRD. Das SFM-3000 mit Kapillaraufsatz wurde kommerziell erworben. Die Erweiterung mit dem horizontalen Kapillarhalter wurde speziell konstruiert. Als Kapillarhalter wurde der TCS 120 Probenhalter (Anton Paar, Österreich) verwendet. Der Probenhalter umfasst eine Quarzkapillare (\varnothing 1 mm) und kann über die angebauten Fittings an den Enden mit den Schläuchen

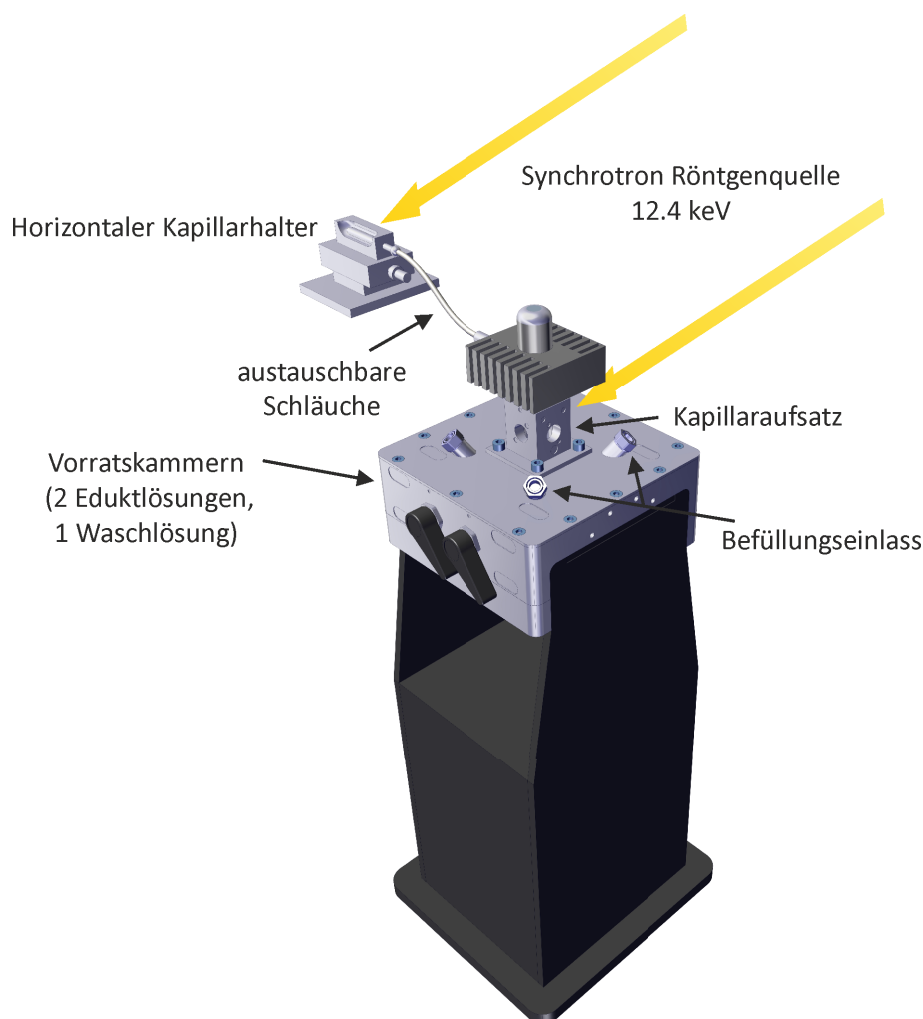


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die *in situ* Untersuchungen von Fällungsreaktionen. Für die Untersuchungen wurde das Stopped-Flow-Modul SFM-3000 mit Kapillaraufsatz und angeschlossenen horizontalen Kapillarhalter genutzt. Für die Messung von kurzen Zeitpunkten (< 1 s) wurde im Kapillaraufsatz und im Fluss der Reaktionslösung gemessen. Für die Messung längerer Zeitpunkte und für die Scan-Messungen wurde im horizontalen Kapillarhalter gemessen.

Tabelle 4.1: Reaktionszeitpunkte, die im Durchfluss bei den *in situ* Untersuchungen von Fällungsreaktionen bestimmt werden konnten, in Abhängigkeit von dem Ort der Messung, dem benötigten Totvolumen und der Länge der Schläuche.

Ort des Messung	Totvolumen	Zeitpunkt bei 0.3 mL s^{-1}	Zeitpunkt bei 0.062 mL s^{-1}
Kapillaraufsatz	0.045 mL	0.150 s	0.726 s
horizont. Kapillare (Länge 0)	0.295 mL	0.983 s	4.758 s
horizont. Kapillare (Länge 1)	1.010 mL	3.367 s	16.290 s
horizont. Kapillare (Länge 2)	1.725 mL	5.750 s	27.822 s
horizont. Kapillare (Länge 3)	2.440 mL	8.133 s	39.355 s

verbunden werden, wodurch dieser als Durchflusszelle benutzt werden kann. Über solche Schläuche aus Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE) wurde die Halterung mit dem Auslass des SFM-3000 verbunden. Die Vorratskammern des SFM-3000 können mit maximal 10 mL Lösung befüllt werden. Da jeder Zeitpunkt für 30 s gemessen werden sollte und die Flussrate im Gerät limitiert war, wurden mehrere Schlauchstücke verwendet, die über flanschlose Fittings aus ETFE und Polyoxymethylen miteinander verbunden werden konnten, um die Weglänge zu variieren. Der erste Schlauch direkt an der Kapillalarhalterung hat eine Länge von 10 cm, jede Erweiterung ist 152.4 cm lang. Der Innendurchmesser beträgt 0.762 mm und der Außendurchmesser 1.5875 mm. Durch diese Erweiterung können spätere Zeitpunkte einer Reaktion gemessen werden, da die Weglänge vergrößert werden kann. Zum anderen eignet sich dieser Aufbau besser für die langen Scan-Messungen. Im Kapillaraufsatz steht die Kapillare senkrecht und Fällungsprodukte können absinken, wodurch sie sich nicht mehr im Röntgenstrahl befinden. Bei der horizontal gelagerten Kapillare wurde der Röntgenstrahl so justiert, dass er im unteren Bereich die Kapillare durchdringt, wodurch das Absinken der Produkte kein Problem darstellt. Zudem wurde die Halterung so ausgerichtet, dass der Röntgenstrahl die Kapillare in ihrer horizontalen Mitte passiert.

Die Bestimmung der Zeitpunkte, an denen die Reaktionslösung sich im Strahlengang befindet, konnte für den Kapillaraufsatz aus den Herstellerangaben zum Volumen der zurückgelegten Strecke und der eingestellten Flussrate berechnet werden. Die Flussrate konnte für jede Vorratskammer individuell eingestellt werden. Zur Vereinfachung wurden bei einer Reaktion für beide Eduktlösungen jedoch immer die gleiche Flussrate benutzt. Sie konnte von $0.062\text{-}0.3 \text{ mL s}^{-1}$ variiert werden. Für den Kapillaraufsatz ergeben sich somit Reaktionszeiten zwischen 0.150-0.726 s. Für die Bestimmung der Zeitpunkte, an denen eine Reaktionslösung sich in der Mitte des horizontalen Kapillalarhalters befindet, wurde eine Eisen(III)-chlorid Hexahydrat Lösung mit einer Konzentration von 0.75 mol L^{-1} verwendet. Dies war notwendig, da für den Auslass des SFM-3000 keine Her-

stellerangaben über das Volumen der inneren Kanäle vorliegen. Die Lösung wurde bei einer bestimmten Flussrate in die Kapillarhalterung gedrückt und die Zeit bestimmt, bei der die Lösung die Mitte der horizontalen Kapillare erreicht. Aus dem Ergebnis konnte das verbrauchte Volumen bestimmt werden. Mit diesem Aufbau konnten Reaktionszeiten von 0.983-39.355 s erreicht werden, wobei vier verschiedene Schlauchlängen eingesetzt wurden (Tabelle 4.1).

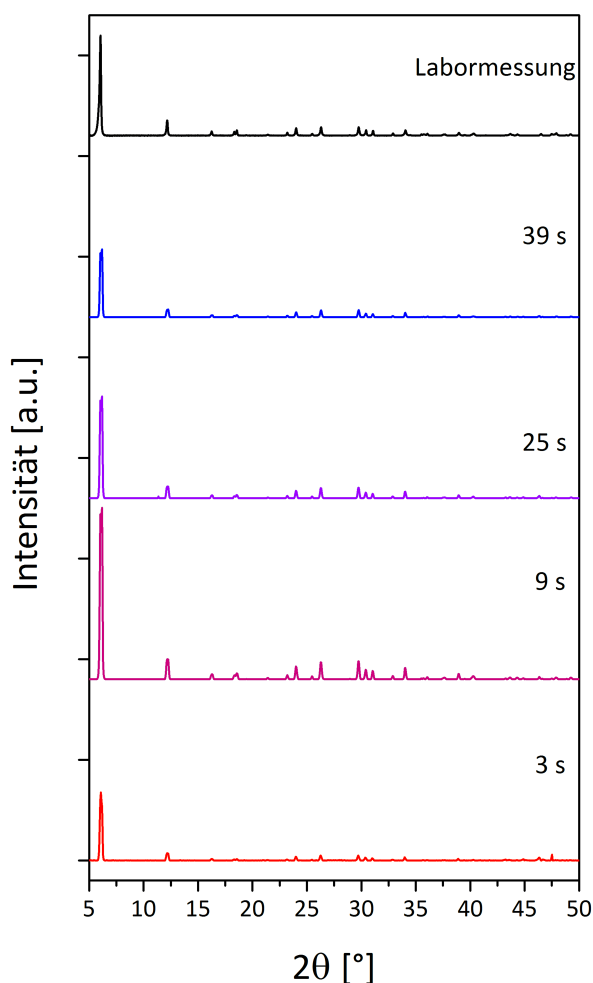


Abbildung 4.7: Pulverdiffraktogramme zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten von der wässrigen Synthese von Cadmiumphenylphosphonat Monohydrat im Vergleich mit dem Pulverdiffraktogramm der Labormessung, gemessen mit dem *in situ* Aufbau für Fällungsreaktionen.

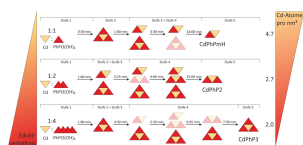
effekten, da die Reaktionslösung mit hoher Geschwindigkeit und bei kurzer Schlauchlänge in die Kapillare überführt wurde. In der Regel wurden deshalb keine einzelnen Reakti-

In Abbildung 4.7 sind Messungen aus jeder Schlauchlänge miteinander verglichen. Die oberste Messung ist die Labormessung des getrockneten Produktes. Bei der Reaktion handelte es sich um die Synthese von Cadmiumphenylphosphonat Monohydrat. Es entsteht augenblicklich, wenn Lösungen aus Cadmium(II)-acetat Dihydrat und Phenylphosphonsäure zusammen gegeben werden. Nach 3 s sind bereits Reflexe für das Produkt zu erkennen. Die Intensität und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis sind jedoch noch niedrig. Nach 9 s steigt die Intensität deutlich. Es ist entweder mehr Produkt ausgefallen oder es liegt kristalliner vor. Bei den nächsten Messungen sinkt die Intensität jedoch wieder. Dass sich das Produkt wieder auflöst, ist ebenso unwahrscheinlich wie dass es amorphisiert, denn die Laborsynthese wurde erst nach 1 min abfiltriert. Vermutlich kommt es bei den längeren Weglängen zu Diffusionseffekten, die schließlich zu einer Verdünnung des Produktes führen. Aus diesem Grund wurde stets im kürzesten Schlauch gemessen, der möglich war, um die gewünschte Zeit zu erreichen. Die Scan-Messungen haben eine Zeitauflösung von 30 s. Bei diesen kommt es nicht zu den erwähnten Verdünnungsef-

onszeitpunkte oberhalb von 10 s aufgenommen. Dennoch kann auch mit den größeren Weglängen eine Reaktion untersucht werden, da eine qualitative Phasenzuordnung problemlos möglich ist.

Die Durchführung von Standard-Messungen wurde in Abschnitt 3.4.2 beschrieben. Die Auswertung der erhaltenen Pulverdiffraktogramme erfolgte wie für die *in situ* Untersuchungen von mechanochemischen Reaktionen mittels Synchrotron-PXRD. Die Messungen einzelner Reaktionszeiten werden als einzelne Pulverdiffraktogramme, zeitlich sortiert dargestellt. Die Scan-Messungen wie beschrieben als 2D-Plot. Der Untergrund im Pulverdiffraktogramm, hauptsächlich verursacht durch das eingesetzte Lösungsmittel, wurde ebenfalls in Diffrac.Eva (Version 4.1.1, Bruker AXS, Deutschland) zuvor abgezogen.

4.2 Die Bildung von Cadmiumphenylphosphonaten



M. Wilke, L. Batzdorf, F. Fischer, K. Rademann, F. Emmerling, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 36011-36019.

M. Wilke[‡], H. Kulla[‡], F. Fischer[‡], M. Röllig, C. Maierhofer, F. Emmerling, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1664-1667.

Wesentliche Aspekte:

- Drei Cadmiumphenylphosphonate konnten mechanochemisch hergestellt werden.
- Die neuen Strukturen wurden aus den PXRD-Daten gelöst.
- Für die Reaktionen wurde ein Diffusionsmechanismus gefunden.
- Das Eduktverhältnis und die thermodynamische Stabilität der Verbindungen wurden als Einflussfaktoren identifiziert.
- Die Reaktionstemperatur hat einen signifikanten Einfluss auf die Gesamttemperatur des Systems.

Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, konnten drei Cadmiumphenylphosphonate mechanochemisch hergestellt werden: Cadmiumphenylphosphonat Monohydrat $\text{Cd}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CdPhPmH, Ph = C_6H_5), Cadmiumbis(phenylphosphonat) $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PPh})_2$ (CdPhP2) und Cadmiumtris(phenylphosphonat) $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh})$ (CdPhP3).²²⁸ Bei allen drei Synthesen genügte das trockene Vermahlen von Cadmiumacetat Dihydrat mit Phenylphosphonsäure im entsprechenden Verhältnis (Abbildung 4.8). CdPhPmH wurde von Cao *et al.* 1993 aus einer Lösung von Cadmiumnitrat Tetrahydrat und Phenylphosphonsäure synthetisiert.²²⁹ Für eine gute Kristallinität musste die Lösung für einen Tag bei 50-70 °C gerührt werden. Die Struktur wurde aus gezüchteten Einkristallen gelöst. Die Existenz von CdPhP2 und CdPhP3 wurde zuvor nicht beschrieben. Ihre Strukturen konnten aus den PXRD-Daten gelöst werden.

4.2.1 Synthese und Strukturlösung

Die Cadmiumphenylphosphonate CdPhPmH und CdPhP2 konnten direkt durch das trockene Vermahlen der Edukte erhalten werden. Das Verhältnis der Edukte entsprach dabei dem Metall zu Ligand Verhältnis im späteren Produkt. In Abbildung A.4 sind die entsprechenden Pulverdiffraktogramme im Vergleich mit den Pulverdiffraktogrammen der

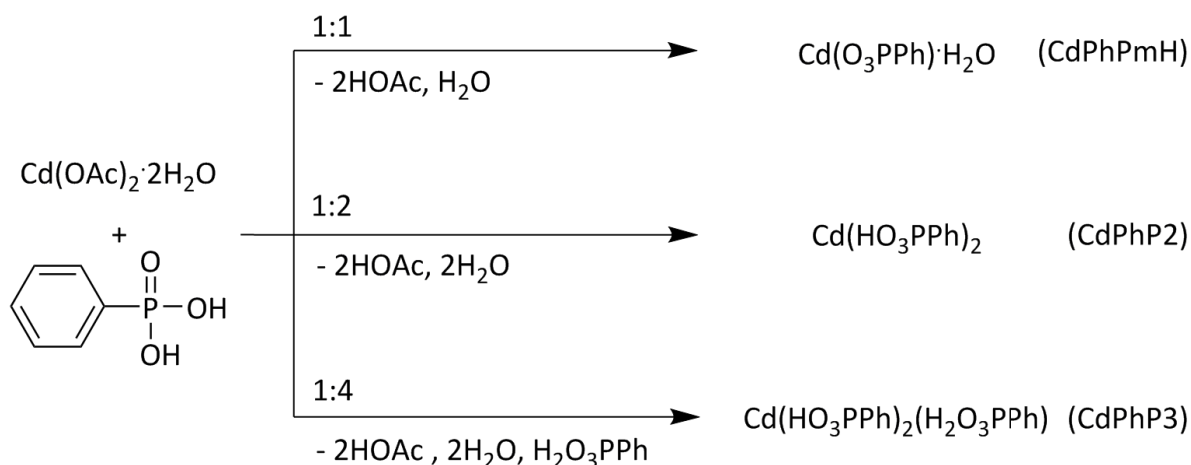


Abbildung 4.8: Schema für die Synthese der Cadmiumphenylphosphonate; OAc = ($^- \text{O}_2\text{CCH}_3$), Ph = C_6H_5 .

Edukte gezeigt. Es sind keine Reflexe für die Edukte zu erkennen, was auf einen vollständigen Umsatz hinweist. Bei der Synthese von CdPhP3 musste Phenylphosphonsäure im Überschuss eingesetzt werden. Nach der Synthese weist das Pulverdiffraktogramm noch Reflexe für Phenylphosphonsäure auf, welche aber nach dem Rühren des Produktes in Diethylether verschwinden (Abbildung A.5). Durch die Aufreinigung konnte CdPhP3 rein hergetsellt werden.

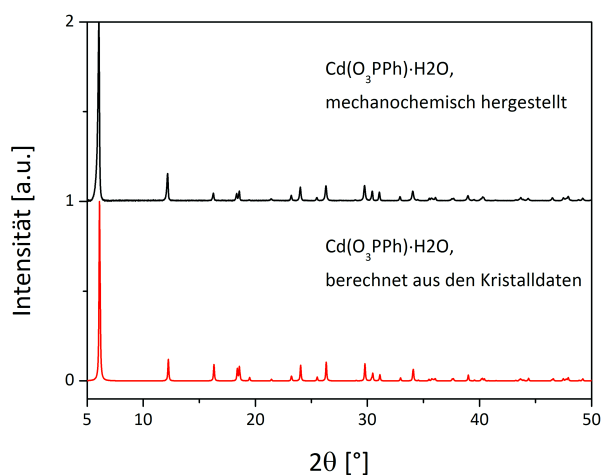


Abbildung 4.9: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von mechanochemisch synthetisiertem CdPhPmH (schwarz) mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm für $\text{Cd}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.²²⁹

zugefügt.²³¹ Die Rietveld-Verfeinerungen wurden in TOPAS (Version 4.2, Bruker AXS,

Die erfolgreiche Synthese von Cd-PhPmH konnte über den Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm für diese Struktur bewiesen werden (Abbildung 4.9). Die Strukturen von CdPhP2 und CdPhP3 wurden aus den PXRD-Daten gelöst. Die Indizierung wurde mit dem DICVOL-Programm, implementiert in der DASH Software, durchgeführt.²³⁰ Die Strukturen wurden in DASH mit der simulated annealing Methode gelöst. Für CdPhP2 wurde das Cd-Atom auf der Wyckoff-Position 1e (0.5/0.5/0) fixiert (Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$). Für CdPhP3 wurden die fehlenden H-Atome H3A, H5A, H8A und H9A in der Software PowderCell hinzugefügt.

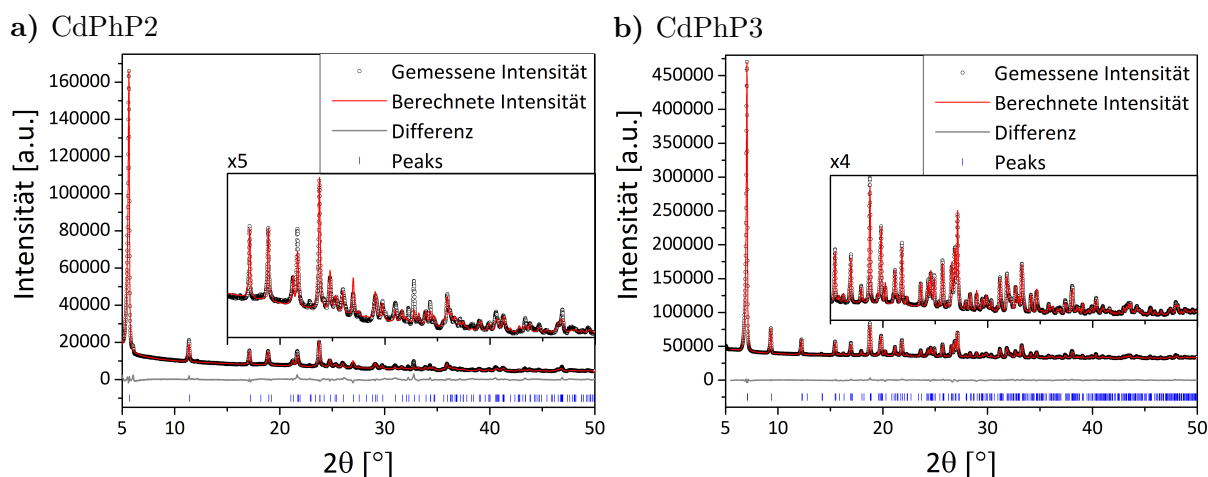


Abbildung 4.10: Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung unter Umgebungsbedingungen als Funktion des Beugungswinkels 2θ für **a)** CdPhP2 und **b)** CdPhP3. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise), der beste Rietveld-Fit des Profils (rote Linie), die Position der Reflexe (blaue Striche) und die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (graue Linie) sind dargestellt. Die Messungen wurden am D8 Discover (Bruker AXS, Deutschland) bei $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.540\,56\text{ \AA}$) durchgeführt.

Deutschland) durchgeführt. Die finalen Rietveld-Plots sind in den Abbildungen 4.10a und 4.10b gezeigt. Die Kristalldaten und Gütefaktoren für die Strukturverfeinerung für alle drei Verbindungen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Im Pulverdiffraktogramm von CdPhP2 zeigt ein wenig intensiver Reflex bei 6.1° die Anwesenheit von CdPhPmH als Nebenprodukt an. Eine Rietveld-Verfeinerung mit beiden Strukturen ergibt einen Anteil nahe 1 %. Die Pulverdiffraktogramme aller drei Verbindungen weisen einen sehr intensiven Reflex im niedrigen 2θ -Bereich auf (CdPhPmH: 6.1° , CdPhP2: 5.7° , CdPhP3: 7.1°). Diese charakteristischen Reflexe können für eine eindeutige Phasenzuordnung benutzt werden.

4.2.2 Strukturbeschreibung

Die Struktur von CdPhPmH ist in Abbildung 4.11a entlang der c -Achse gezeigt. Die Struktur ist isomorph zu einer Gruppe von Metallphenylphosphonaten mit divalenten Metallen. Sie wurde von Cao *et al.* gelöst und ist dort im Detail beschrieben.²²⁹ Das Cd^{2+} -Ion ist in einem verzerrtem Oktaeder von sechs Sauerstoffatomen koordiniert (Abbildung 4.11b). Sie stammen von vier verschiedenen Phenylphosphonat-Liganden und einem Wasser-Molekül. Die CdO_6 -Oktaeder sind direkt eckenverknüpft und zusätzlich durch die Phosphono-Gruppe miteinander verbunden. Der anorganische Anteil der Phosphonat-Liganden und die Cd^{2+} -Ionen bilden eine Schichtstruktur aus. Der organische Rest ragt in den Schichtzwischenraum, ein häufig beobachtetes Strukturmotiv

Tabelle 4.2: Kristalldaten und Gütefaktoren für die Strukturverfeinerung für die Cadmiumphenylphosphonate $\text{Cd}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CdPhPmH),²²⁹ $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PPh})_2$ (CdPhP2) und $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh})$ (CdPhP3).

	CdPhPmH ²²⁹	CdPhP2	CdPhP3
Summenformel	$\text{CdC}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{P}$	$\text{CdC}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{P}_2$	$\text{CdC}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{P}_3$
Molmasse/g mol ⁻¹	286.49	426.58	584.67
Kristallsystem	orthorombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{Pmn}2_1$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}2_1/\text{c}$
a/Å	5.860(4)	16.159(2)	5.73286(9)
b/Å	14.459(14)	5.6034(5)	24.8490(4)
c/Å	5.054(3)	4.4665(3)	14.4049(2)
$\alpha/^\circ$	90	119.604(7)	90
$\beta/^\circ$	90	94.443(8)	91.123(2)
$\gamma/^\circ$	90	101.789(8)	90
V/Å ³	428.2(6)	336.56(6)	2051.67(6)
Z	2	1	4
D _{calc} /g cm ⁻³	2.22	2.0948(4)	1.89285(5)
R _{wp}		6.97	4.16
R _{Bragg}		2.69	2.08
GOF		5.08	4.00

für zweidimensionale Metallphosphonate. Die Position des Phenyl-Rings ist gestört. Die zwei möglichen Positionen sind orthogonal zueinander entlang der C1-C2-Achse.

Abbildung 4.11c zeigt die Struktur von CdPhP2 entlang der c-Achse. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A.1 aufgeführt. Sechs Sauerstoffatome von sechs verschiedenen Phenylphosphonat-Liganden koordinieren in einem verzerrten Oktaeder an ein Cd^{2+} -Ion (Abbildung 4.11d). Es existieren vier längere Bindungen (2.5319(3) Å und 2.5762(3) Å) und zwei kurze Bindungen (2.2262(2) Å). Die O-Cd-O-Bindungswinkel reichen von 72.59(1)° bis 107.41(1)°. Jedes Sauerstoffatom einer Phosphono-Gruppe koordiniert an ein anderes Cd^{2+} -Ion. Es existiert keine direkte Verbindung zwischen den CdO_6 -Oktaedern. Sie sind jedoch über die Phosphono-Gruppe miteinander verbunden, wodurch eine typische zweidimensionale Struktur entsteht: Die anorganischen Anteile bilden eine Schicht und der organische Rest ragt in den Schichtzwischenraum. Die Phenyl-Ringe sind alternierend ober- und unterhalb der Schichten angeordnet. Dabei sind sie leicht geneigt in Bezug auf die Schichtebene. Die asymmetrische Einheit beinhaltet nur einfach deprotonierte Phenylphosphonat-Liganden. Die Position des verbleibenden H-Atoms konnte nicht direkt bestimmt werden, sondern wurde aus den P-O-Bindungslängen abgeleitet (O2: 1.4196(1) Å, O3: 1.5388(1) Å, O1: 1.5796(1) Å). Anhand dieser Bindungslängen kann O2 als das doppelt gebundene Sauerstoffatom und O1 als Träger des Protons identifiziert werden. Eine starke Wasserstoffbrücke verbindet über

O1 und O2 ($d_{\text{O-O}} = 2.5569(2) \text{ \AA}$) zwei verschiedene Phenylphosphonat-Liganden miteinander und trägt zur Stabilisierung der Verbindung bei.

Die Struktur von CdPhP3 ist in Abbildung 4.11e entlang der a -Achse gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A.2 aufgeführt. Das Cd^{2+} -Ion ist ebenfalls sechsfach in einem verzerrten Oktaeder koordiniert (Abbildung 4.11f). Die sechs Sauerstoffatome stammen von sechs verschiedenen Phosphonat-Liganden. Die Cd-O-Bindungslängen reichen von $2.2439(7) \text{ \AA}$ bis $2.5202(5) \text{ \AA}$. Die O-Cd-O-Bindungswinkel liegen zwischen $72.68(2)^\circ$ und $108.64(3)^\circ$. Die drei Phenylphosphonat-Liganden der asymmetrischen Einheit koordinieren unterschiedlich. Die neutrale Phenylphosphonsäure koordiniert einzähnig an ein Cd^{2+} -Ion. Die P-O-Bindungslängen betragen $1.5525(6) \text{ \AA}$ für das koordinierende Sauerstoffatom (O7) sowie $1.5299(7) \text{ \AA}$ (O9) und $1.5422(4) \text{ \AA}$ (O8) für die nicht-koordinierenden Sauerstoffatome. Ein zweiter Phenylphosphonat-Ligand ist einfach deprotoniert und koordiniert mit zwei Sauerstoffatomen an zwei verschiedene Cd^{2+} -Ionen. Die P-O-Bindungslängen für diese Sauerstoffatome betragen $1.5220(4) \text{ \AA}$ (O4) und $1.5708(5) \text{ \AA}$ (O6). Das dritte Sauerstoffatom (O5) koordiniert nicht und trägt das Proton ($d_{\text{P-O5}} = 1.5609(4) \text{ \AA}$). Der dritte Phenylphosphonat-Ligand ist ebenfalls einfach deprotoniert, es koordinieren allerdings zwei Sauerstoffatome an drei verschiedene Cd^{2+} -Ionen. Das Sauerstoffatom O2 verbrückt zwei Cd^{2+} -Ionen während das Sauerstoffatom O1 nur zu einem Cd^{2+} -Ion koordiniert ($d_{\text{P1-O2}} = 1.5337(4) \text{ \AA}$, $d_{\text{P1-O1}} = 1.5333(4) \text{ \AA}$). Das nicht koordinierende Sauerstoffatom O3 trägt das Proton ($d_{\text{P1-O3}} = 1.5271(6) \text{ \AA}$). Das Ergebnis dieser Koordination sind Paare von kantenverknüpften CdO_6 -Oktaedern (Abbildung 4.11f). Ein solches Cd_2O_{10} -Paar ist in entgegengesetzten Richtungen mit zwei weiteren Paaren durch jeweils vier Phosphono-Gruppen verbunden. Zwei neutrale Phenylphosphonsäure-Liganden befinden sich an den Seiten eines Cd_2O_{10} -Paares. Diese Anordnung führt zu Doppelketten, gebildet aus den Cd_2O_{10} -Paaren und dem anorganischen Teil der Phenylphosphonat-Liganden. Die Phenyl-Ringe befinden sich im Kettenzwischenraum. Die Phenyl-Ringe der neutralen Phenylphosphonsäure-Liganden sind an den schmalen Seiten der Kette angeordnet, während die Phenyl-Ringe der beiden anderen Liganden ober- und unterhalb der Kette angeordnet sind. Die Ketten sind durch π - π -Wechselwirkungen parallel orientierter Phenyl-Ringe miteinander assoziiert, wodurch eine Schichtstruktur entsteht. Für die Cd_2O_{10} -Paare existieren zwei mögliche Orientierungen, welche innerhalb der Kette und der Schicht stets gleich sind. Es existieren daher zwei Arten von Schichten die alternierend (ABA) gestapelt und nur über Van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. In dieser Struktur sind die H-Atome an die nicht-koordinierenden Sauerstoffatome gebunden. Ihre Orientierung wurden anhand der gefundenen Wasserstoffbrückenbindungen abgeschätzt. Zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren die Struktur ($d_{\text{O9-O5}} = 2.5554(5) \text{ \AA}$, $d_{\text{O5-O8}} = 2.4135(6) \text{ \AA}$). Der O5-O8-Abstand ist sehr kurz, solche Größenordnungen wurden jedoch

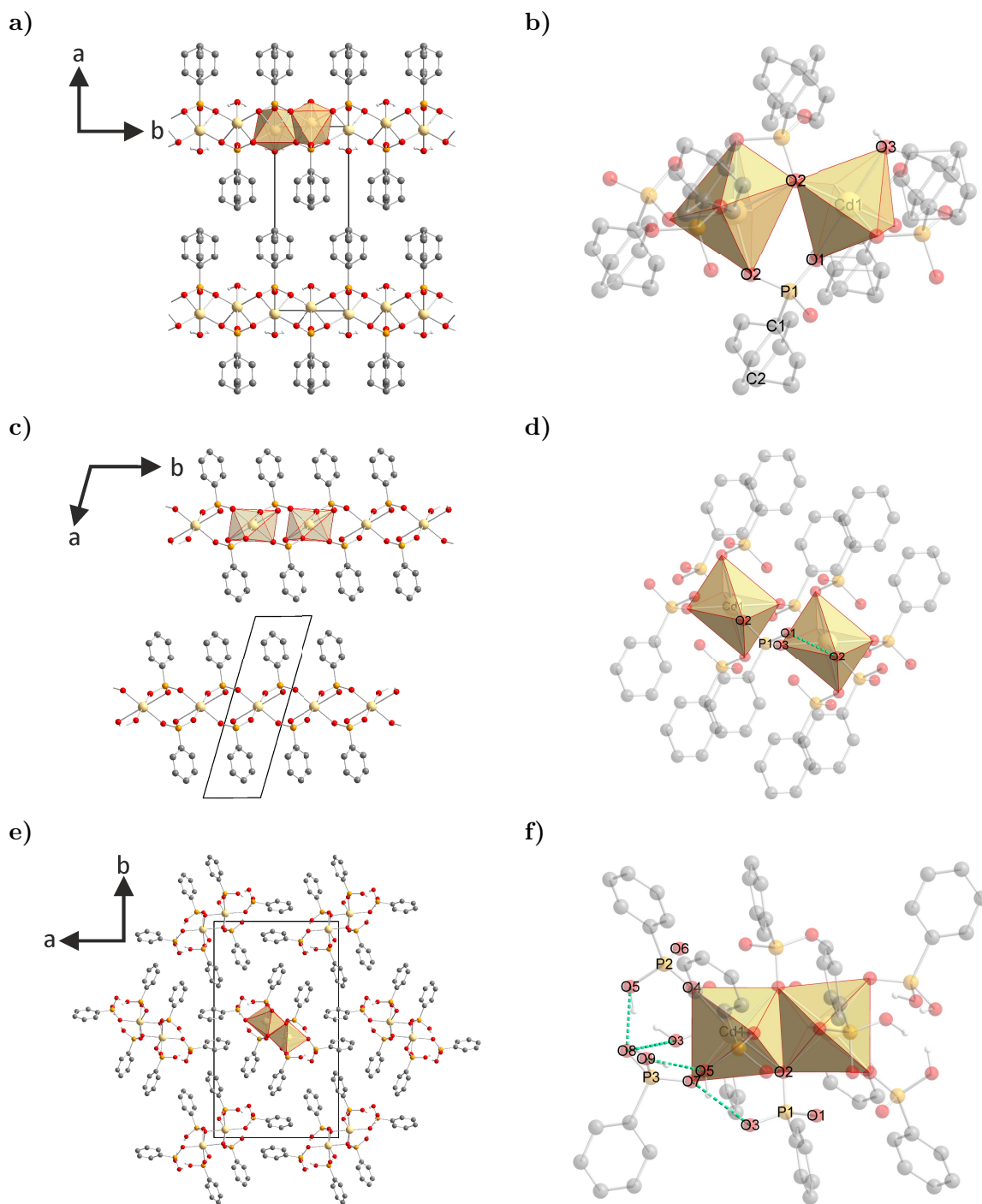


Abbildung 4.11: Struktur von **a)** CdPhPmH entlang der c-Achse, **c)** CdPhP2 entlang der c-Achse und **e)** CdPhP3 entlang der a-Achse sowie Koordinationspolyeder für das Cd²⁺-Ion und Wasserstoffbrückenbindungen (grüne Linie) für **b)** CdPhPmH **d)** CdPhP2 und **f)** CdPhP3. Für die Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome der Phenyl-Ringe weggelassen. Gelb: Cadmium, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

für andere Phosphorsäuren bereits beschrieben.²³² Zusätzlich existieren auch moderate ($d_{\text{O3-O7}} = 2.8242(6) \text{ \AA}$) und schwache ($d_{\text{O3-O7}} = 3.2504(8) \text{ \AA}$) Wasserstoffbrückenbindungen.

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist eine zweidimensionale Struktur bei Metallphosphonaten mit Liganden, die nur eine Phosphono-Gruppe und keine koordinierende Funktion im organischen Rest enthalten, zu erwarten, wenn keine weiteren Zusätze zur Synthese gegeben werden. Phenylphosphonsäure enthält eine Phosphono-Gruppe und einen Phenyl-Ring als organischen Rest. Es wurden keine Zusätze zur Synthese hinzugefügt und erwartungsgemäß haben CdPhPmH und CdPhP2 eine zweidimensionale Schichtstruktur. Bei CdPhP3 handelt es sich jedoch um ein eindimensionales Koordinationspolymer mit einer Doppelketten-Struktur. Die Ketten sind lediglich über π - π -Wechselwirkungen, nicht aber kovalent, miteinander assoziiert.

4.2.3 Mechanistische Studien

Alle drei Synthesen wurden mittels *in situ* Synchrotron-PXRD untersucht. Die Synthese von CdPhP3 wurde zusätzlich thermographisch verfolgt. Die Kopplung mit Raman brachte keine Ergebnisse, da für die Produkte keine Banden neben denen des Bechers zu sehen waren. Die Reaktionen wurden bei 30 Hz durchgeführt. Unter diesen Bedingungen entstehen die gleichen Produkte, die Reaktionsgeschwindigkeit wird jedoch verlangsamt, was eine bessere Detektion der Intermediate und der Reaktionsprozesse ermöglicht. Die Mahldauer betrug 25 min. Im Folgenden werden jeweils nur die relevanten Bereiche dargestellt.

In situ Untersuchungen mittels Synchrotron-PXRD

Der 2D-Plot der PXRD-Daten für die Synthese von CdPhPmH ist in Abbildung 4.12a gezeigt. Die Daten bei $t = 0$ sind die Pulverdiffraktogramme der Reaktionsmischung vor dem Mahlvorgang (Stufe 1). Nach 30 s zeigt ein Reflex bei 7.1° die Entstehung von CdPhP3 an (Stufe 2). 30 s später zeigt ein weiterer Reflex bei 6.1° das sich CdPhPmH gebildet hat (Stufe 3). In den nächsten Minuten sinkt die Intensität der Reflexe der Edukte. Nach insgesamt 4.30 min sind alle Reflexe der Edukte verschwunden (Start Stufe 4). Die Intensität der Reflexe, die CdPhP3 zugeordnet werden können, beginnt nun ebenfalls zu sinken, während die Reflexe, die dem Produkt CdPhPmH zugehörig sind, in ihrer Intensität steigen. Nach 14.00 min können nur noch die Reflexe des Produktes detektiert werden (Stufe 5).

In Abbildung 4.12b ist der 2D-Plot für die *in situ* Untersuchung der Synthese von CdPhP2 gezeigt. In Stufe 1 können nur die Reflexe der Edukte detektiert werden. Nach einer Minute zeigen mehrere Reflexe die Bildung von CdPhPmH und CdPhP3 an (Stufe

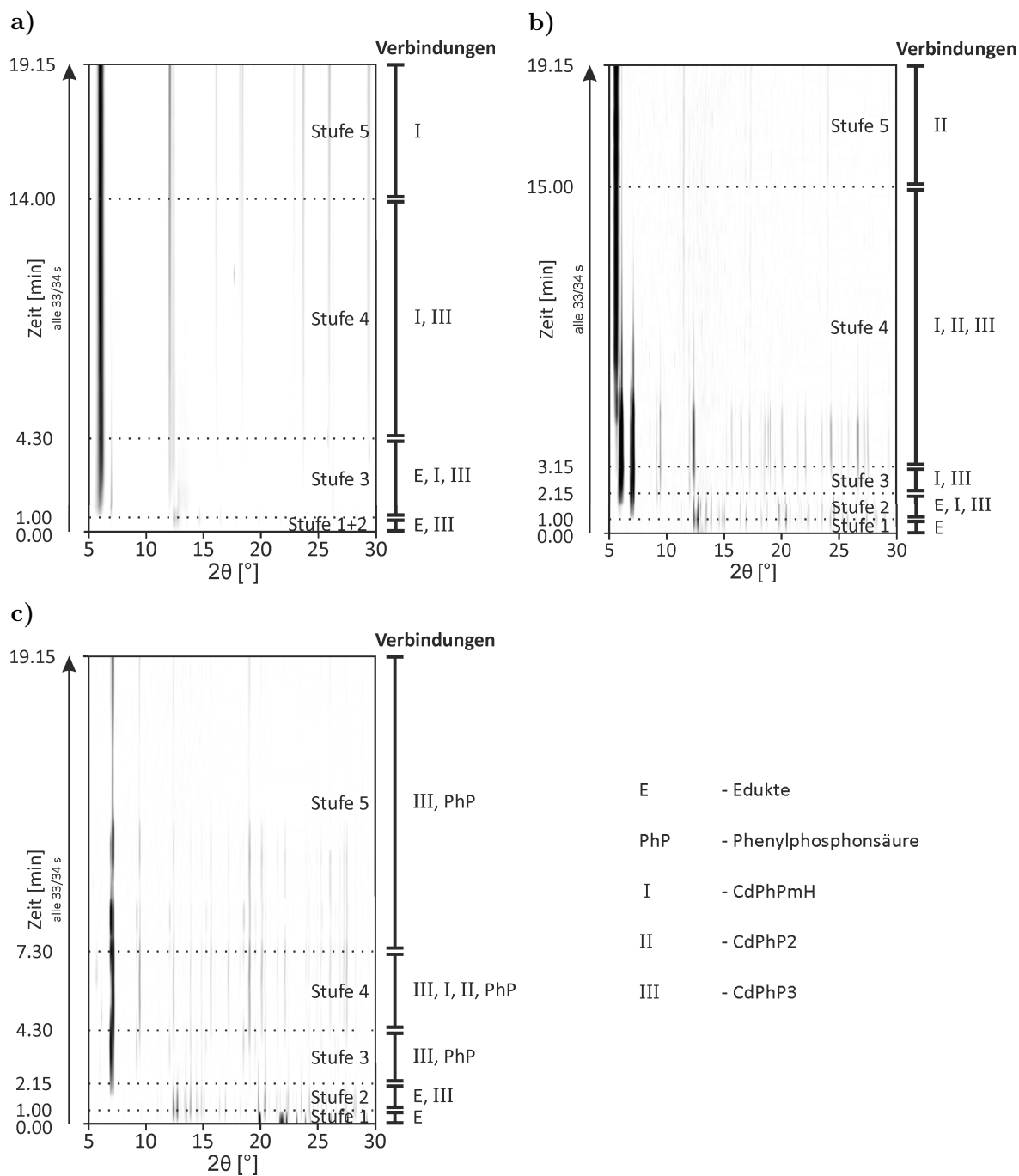


Abbildung 4.12: 2D-Plots der Pulverdiffraktogramme aufgenommen *in situ* mittels Synchrotron-PXRD für die Synthese von **a)** CdPhPmH, **b)** CdPhP2 und **c)** CdPhP3 bei 30 Hz mit einer Beschreibung der detektierten Verbindungen.

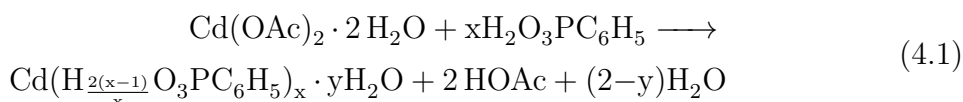
2). Die intensivsten Reflexe sind bei 6.1° (CdPhPmH) und 7.1° (CdPhP3). Für CdPhP3 sind die Reflexe stärker ausgeprägt. Die Intensität der Reflexe der Edukte sinkt anschließend und nach 2.15 min können nur noch die Reflexe der beiden Intermediate detektiert werden (Start Stufe 3). Eine Minute später zeigt ein Reflex bei 5.7° die Bildung des Produktes CdPhP2 an (Phase 4). Die Intensität dieses Reflexes ist sehr gering, verglichen mit der Intensität der Reflexe der Intermediate. Nach 6.00 min Reaktionszeit sinkt die Intensität der Reflexe von CdPhPmH und CdPhP3. Gleichzeitig steigt sie für die Reflexe des Produktes. Mit fortschreitender Reaktionsdauer kann von den Intermediaten nur noch der jeweils intensivste Reflex detektiert werden. Nach 15 min Reaktionszeit sind alle Reflexe für CdPhP3 verschwunden. Es können nur noch die Reflexe des Produktes und ein wenig intensiver Reflex für CdPhPmH (6.1°) detektiert werden (Stufe 5). Dieser Reflex bleibt unverändert für den Rest der Reaktion. CdPhPmH konnte auch bei der Laborsynthese als Nebenprodukt mit einem Anteil von nahe 1 % identifiziert werden.

Der 2D-Plot der Pulverdiffraktogramme aus der *in situ* Untersuchung der Synthese von CdPhP3 ist in Abbildung 4.12c gezeigt. Am Anfang können nur die Reflexe der Edukte detektiert werden (Stufe 1), ehe nach 1.00 min ein Reflex bei 7.1° die Bildung des Produktes anzeigt (Stufe 2). Innerhalb der nächsten Minute verschwinden die Reflexe von Cadmiumacetat Dihydrat (bspw. bei 12.6°). Reflexe für Phenylphosphonsäure (bspw. bei 20.4°) bleiben, was auf den Überschuss dieses Eduktes in der Synthese zurückzuführen ist (Stufe 3). In Stufe 4 kommt es zur intermediären Ausbildung von Reflexen der anderen beiden Cadmiumphenylphosphonate. Nach insgesamt 4.30 min zeigt ein Reflex bei 6.1° die Bildung von CdPhPmH an. Eine Minute später wird die Entstehung von CdPhP2 durch einen weiteren Reflex bei 5.7° nachgewiesen. Beide Reflexe können nach ihrem erstmaligen Erscheinen jeweils zwei Minuten lang detektiert werden. Nach 7.30 min können wieder nur Reflexe für das Produkt CdPhP3 und Phenylphosphonsäure detektiert werden. Während der letzten elf Minuten ändert sich nur noch die Intensität der Reflexe. Nach 12.00 min verschwinden viele Reflexe, vier Minuten später können sie jedoch wieder detektiert werden. Diese unsystematischen Änderungen stammen höchstwahrscheinlich von unterschiedlichen Anteilen an Pulver im Röntgenstrahl. Eine Amorphisierung ist nicht realistisch, da zum einen drei Reflexe für das finale Produkt auch während dieser Zeit detektiert werden können und zum anderen keine Änderung in der Kristallitgröße vor oder nach dieser Periode beobachtet werden kann. Dies würde durch eine Änderung in der Breite der Reflexe angezeigt werden. Für gewöhnlich geht eine Änderung der Kristallitgröße der Amorphisierung voraus.

Für alle drei Verbindungen konnte ein Reaktionsverlauf über verschiedene intermediäre Phasen gefunden werden. Die Bildung von CdPhPmH und CdPhP3 unter mechanochemischen Bedingungen ist deutlich schneller als die Bildung von CdPhP2. CdPhP3 scheint kinetisch bevorzugt zu sein und entsteht bei einem Eduktverhältnis von 1:1 be-

reits nach 30 s und bei allen anderen untersuchten Verhältnissen nach einer Minute. CdPhPmH kann bei einem Eduktverhältnis von 1:1 und 1:2 bereits nach einer Minute detektiert werden, deutlich später aber erst bei einem Verhältnis von 1:4. CdPhP2 kann, wenn es entsteht, stets erst als letzte Verbindung detektiert werden. Bei der Synthese von CdPhP2 entstehen CdPhPmH und CdPhP3 gleichzeitig. Die Reflexe für die Edukte verschwinden, bevor sich CdPhP2 bildet. Ein gleicher Verlauf zeigt sich bei der Synthese von CdPhP3. Zuerst bildet sich das finale Produkt, dann zwischenzeitlich CdPhPmH. Kurz danach entsteht schließlich CdPhP2, während die Reflexe für CdPhPmH wieder verschwinden. Diese Verläufe lassen den Schluss zu, das CdPhP2 direkt aus einer Reaktion der Intermediate entsteht und sich nicht aus den Edukten bildet. Weitergehende Experimente unterstützen diesen Befund. So kann CdPhP2 hergestellt werden, in dem CdPhPmH und CdPhP3 in einem Verhältnis von 1:1 zusammen mit Essigsäure und Wasser vermahlen werden. Die Reaktionszeit ist jedoch deutlich länger (Abbildung A.6). 15 min Mahlen bei 50 Hz ergibt eine Mischung aus allen drei Cadmiumphenylphosphonaten. Die gleiche Synthese 60 min lang durchgeführt ergibt das reine CdPhP2.

Alle während der Reaktionen detektierten Verbindungen konnten als eines der drei Cadmiumphenylphosphonate oder als Edukte identifiziert werden. Es existieren keine anderen Intermediate, wie gemischte Salzverbindungen oder amorphe Phasen. Die Reaktionen können mit der folgenden Gleichung beschrieben werden (mit $x = 1, 2, 3$ und $y = 0, 1$; $\text{OAc} = {}^-\text{O}_2\text{CCH}_3$):



Daraus wird ersichtlich, dass alle drei Synthesen zwar ohne Zugabe von Lösungsmittel erfolgten, aber durch die während der Reaktion freigesetzten Nebenprodukte Essigsäure und Wasser flüssigkeitsunterstützt sind. Alle Produkte waren nach der Synthese feucht. Basierend auf den Ergebnissen sind die klassischen Reaktionsmechanismen für Mechanochemie für die untersuchten Reaktionen unwahrscheinlich (Hot-Spot-Theorie, Magma-Plasma-Model, siehe Abschnitt 2.3). Bei solch hohen postulierten Energieeinträgen und Temperaturen wären mehr fragmentierte Intermediate und amorphe Phasen zu erwarten. Ma *et al.* beschrieben kürzlich einen Reaktionsmechanismus für mechanochemische Reaktionen, der auf dem gründlichen Verrühren sehr kleiner, reaktiver Partikel basiert.²³³ Sie fanden einen klaren Zusammenhang zwischen der Schwingungsfrequenz und der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch bei den hier diskutierten Reaktionen kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Erhöhung der Schwingungsfrequenz erhöht werden. In Abbildung A.7 sind die 2D-Plots der Reaktionsverläufe bei 50 Hz dargestellt. Für CdPhPmH und CdPhP2 sind die Verläufe gleich, jedoch mit deutlich verkürzten Zeiten. So sind die Reaktionen nach 2.15 min (CdPhPmH) und 3.30 min (CdPhP2) abgeschlossen.

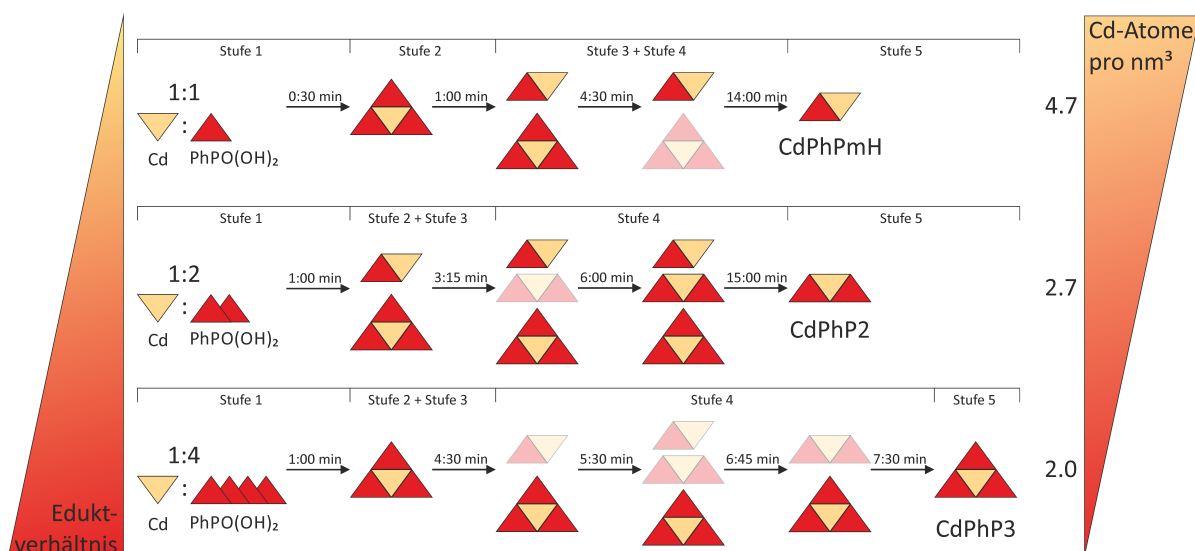


Abbildung 4.13: Schematische Übersicht der Reaktionsverläufe für die mechanochemische Synthese von CdPhPmH, CdPhP2 und CdPhP3. Für die Übersichtlichkeit wurden die Edukte nach dem Start der Reaktion weggelassen. Gelbe Dreiecke stehen für Cd^{2+} -Ionen, rote Dreiecke für den Phenylphosphonat-Liganden. Die kombinierten Dreiecke zeigen das Cd^{2+} : Phenylphosphonat-Ligand Verhältnis und stehen für die Verbindungen CdPhPmH, CdPhP2 und CdPhP3. Die helleren Symbole zeigen die Verbindungen mit geringem Anteil.

Bei der Synthese von CdPhP3 entstehen bei 50 Hz keine Intermediate. Die Reaktion ist nach 1.45 min abgeschlossen. Bei LAG-Synthesen ist zudem die Diffusionsrate deutlich höher als beim trockenem Vermahlen und wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, können Synthesen mit Essigsäure als Nebenprodukt sogar selbst fortpflanzend sein. Die sinkende Intensität der Reflexe der Edukte und Intermediate, während gleichzeitig die Intensität der Produktreflexe steigt, zeigt, dass der beschriebene Diffusionsmechanismus am geeignetsten ist, um die Synthesen der Cadmiumphenylphosphonate zu beschreiben.

Abbildung 4.13 zeigt eine schematische Übersicht der drei gefundenen Reaktionsverläufe für die Synthesen der Cadmiumphenylphosphonate bei 30 Hz. Zwei Einflussfaktoren für das letztendlich gebildete Produkt konnten identifiziert werden: Die thermodynamische Stabilität der Verbindungen und das Verhältnis der Edukte. Aufschlammungsversuche wurden durchgeführt um die relativen Stabilitäten der Verbindungen zu bestimmen. Dafür wurden jeweils 25 mg eines Cadmiumphenylphosphonats 24 h in Wasser (25 mL) unter Umgebungsbedingungen gerührt. Die feste Phase wurde über Filtration isoliert, getrocknet und mit PXRD untersucht. Die resultierenden Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung A.8 gezeigt. Unabhängig vom eingesetzten Cadmiumphenylphosphonat hatte sich stets CdPhPmH gebildet, welches demnach die stabilste der drei Verbindungen ist. Die thermodynamische Stabilität von MOFs korreliert mit der Dichte des Gerüsts. Für MOFs mit der selben Zusammensetzung konnte gezeigt werden, dass eine dichtere

Struktur (ausgedrückt durch das Metallzentrum-pro-nm³-Verhältnis) auch eine geringere totale Energie besitzt.^{234,235} Beldon *et al.* zeigten, dass eine mechanochemische Reaktion der Ostwaldschen Stufenregel folgen kann.²³⁶ Als Intermediate entstehen die Verbindungen mit einer geringeren Dichte an Zentralatomen. Das finale Produkt ist das mit der höchsten Dichte. Dieser Trend ist weniger eindeutig für Verbindungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. CdPhP3 hat die geringste Dichte, mit 2.0 Cd-Atomen pro nm³. Passend dazu wird CdPhP3 in allen drei Synthesen als erstes gebildet. CdPhPmH hingegen hat mit 4.7 Cd-Atomen pro nm³ den höchsten Wert. Das könnte ein Grund sein, warum CdPhPmH bei der Synthese von CdPhP2 bis zum Ende in geringem Anteil liegen bleibt. Bei der Synthese von CdPhP2 zeigt sich auch der zweite Einflussfaktor, das Verhältnis der Edukte. Obwohl sich zuerst CdPhPmH und CdPhP3 bilden, entsteht schließlich das Produkt, das dem Verhältnis der Edukte entspricht. Auch bei der 1:1 Synthese entsteht mit CdPhPmH das passende Produkt. Der Einfluss beider Faktoren zeigt sich bei der Synthese mit einem Eduktverhältnis von Cadmiumacetat zu Phenylphosphonsäure von 1:3 (Abbildung A.9). Bei dieser Synthese entsteht ein Mix aus CdPhP2 (mit 2.7 Cd-Atomen pro nm³) und CdPhP3. Nur mit einem Überschuss aus Phenylphosphonsäure kann CdPhP3 als einziges finales Produkt hergestellt werden.

***In situ* Untersuchung mittels Thermographie**

Die Synthese von CdPhP2 wurde ebenfalls thermographisch untersucht.²²⁶ In Abbildung 4.14a ist die Temperaturentwicklung der Reaktion im Vergleich mit der Temperaturentwicklung des trockenen Vermahlens von SiO₂-Pulver unter den gleichen Bedingungen gezeigt. Abbildung 4.14b zeigt noch einmal den 2D-Plot für die *in situ* Untersuchung der Synthese mittels Synchrotron-PXRD. Es wurden Markierungen hinzugefügt die zeigen, zu welchem Zeitpunkt Effekte bei der Temperaturentwicklung beobachtet werden konnten. Die beobachteten Veränderungen in der Temperaturkurve lassen sich mit den Phasenänderungen im Reaktionsverlauf korrelieren. Die Temperatur steigt zu Beginn an, nach 30 s gibt es jedoch einen Knick und über einen Zeitraum von 30 s ändert sich die Temperatur nur wenig. Diese Phase markiert den Startpunkt der Reaktion und kann der Bildung der zwei Intermediate CdPhPmH und CdPhP2 nach 1.00 min zugeordnet werden. Als Nebenprodukte werden Essigsäure und Wasser freigesetzt, was zu dem beobachteten Abkühlungseffekt führt. In den nächsten Minuten steigt die Temperatur wieder deutlich an. Wendepunkte treten um 3.15 min ($\Delta T = 4.3$ K) und um 4.15 min ($\Delta T = 5.8$ K) auf. Sie können dem stufenweisen Anstieg der Intensitäten der Reflexe des Produktes zugeordnet werden. Im weiteren Verlauf können drei Maxima, gefolgt von Abkühlungsphasen, beobachtet werden. Die höchste Temperaturdifferenz wird mit $\Delta T = 9.1$ K nach 11.15 min erreicht. Im 2D-Plot der PXRD Daten korrelieren die Maxima

mit dem stufenweisen Anstieg der Intensität der Produktreflexe und dem gleichzeitigen stufenweisen Sinken der Intensität der Reflexe der Intermediate. Bei der Reaktion von CdPhPmH und CdPhP3 zu CdPhP2 wird Wasser freigesetzt, welches den Abkühlungseffekt hervorruft. Nach ungefähr 14.30 min zeigt das letzte Maximum ($\Delta T = 8.7\text{ K}$) das Ende der Reaktion an. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem ermittelten Ende aus den PXRD-Daten nach 15.00 min. Die Temperaturdifferenzen während der Reaktion sind höher als die für das SiO_2 -Pulver. Am Ende der Reaktion führt der Abkühlungseffekt der Nebenprodukte sogar zu einer niedrigeren Temperatur als bei dem nicht reaktiven SiO_2 -Mahlprozess.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Temperaturanstieg durch den Mahlprozess allein kleiner ist als erwartet. Die durch die Reaktion freigesetzte Reaktionswärme hat einen signifikanten Beitrag zur Gesamttemperatur des Systems. Dies passt nicht zu dem klassischen Magma-Plasma-Modell mit lokalen Temperaturen bis zu mehreren 1000 K. Untersuchun-

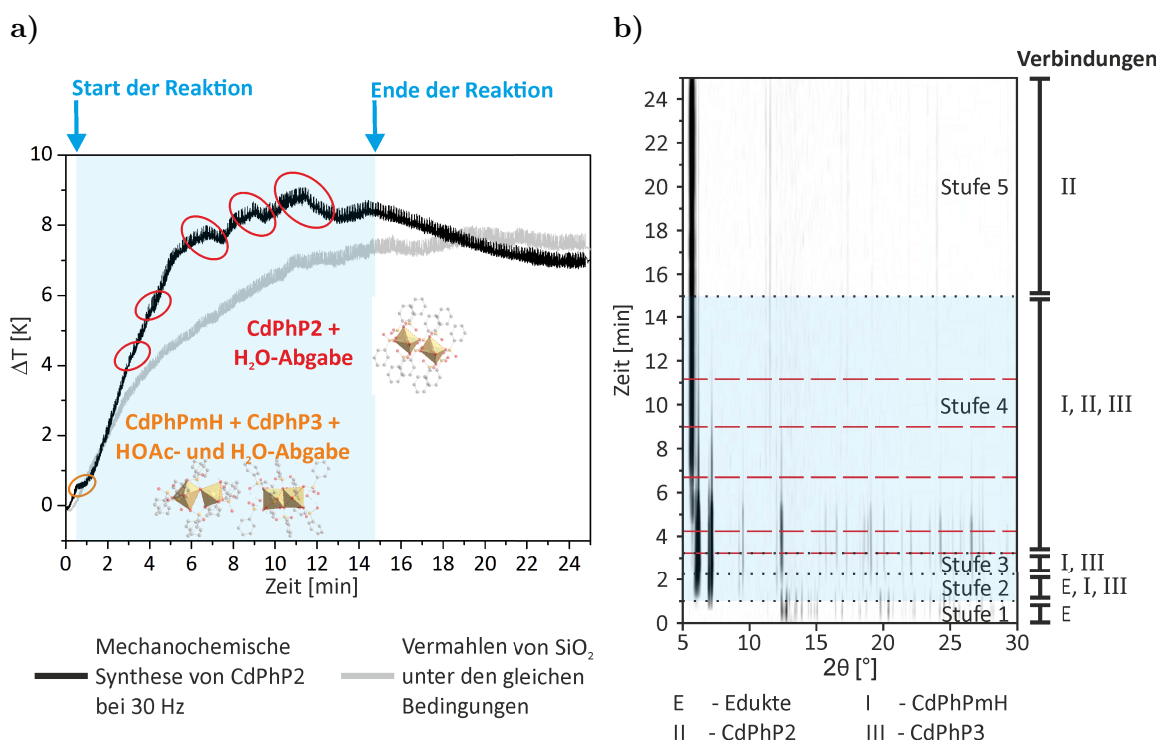
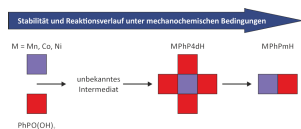


Abbildung 4.14: a) Temperaturentwicklung des Mahlbeckers bei der Synthese von Cd-PhP2 als Funktion der Zeit (schwarze Linie) im Vergleich zum Vermahlen von SiO_2 -Pulver unter den gleichen Bedingungen (graue Linie). Orangefarbene Kreise: Bildung der Intermediate und Abgabe von Essigsäure und Wasser; rote Kreise: Bildung des Produktes und Abgabe von Wasser; blauer Bereich: Reaktionszeitraum. b) 2D-Plot der *in situ* mittels Synchrotron-PXRD aufgenommenen Pulverdiffraktogramme für die Synthese von CdPhP2 unter den gleichen Bedingungen. Blauer Bereich: Reaktionszeitraum.

gen zur mechanischen Legierung konnten auch makroskopische Temperaturerhöhungen bis zu 2000 K nachweisen.^{237,238} Aufgrund der hier beobachteten geringen Temperaturänderungen kann ein solcher Mechanismus für diese Synthese eindeutig ausgeschlossen werden. Stattdessen sind die Ergebnisse ein weiterer Hinweis, dass die mechanochemische Synthese von Metallphosphonaten am besten nach dem Diffusionsmechanismus beschrieben werden kann.

4.3 Die Bildung von Metallphenylphosphonaten mit Mangan, Cobalt und Nickel



M. Wilke[‡], L. Batzdorf[‡], F. Fischer[‡], K. J. Wenzel, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1799-1802.

M. Wilke, A. G. Buzanich, U. Reinholz, K. Rademann, F. Emmerling, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9460-9467.

M. Wilke, S. Bach, T. E. Gorelik, U. Kolb, W. Tremel, F. Emmerling, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2017**, *232*, 209-222.

Wesentliche Aspekte:

- Drei neue und drei bekannte Verbindungen konnten mechanochemisch hergestellt werden.
- Die Strukturen der neuen Verbindungen wurden aus den PXRD-Daten gelöst und mittel EXAFS-Spektroskopie validiert.
- Es handelt sich um mononukleare molekulare Metallphosphonate.
- Für alle Reaktionen wurde ein Diffusionsmechanismus gefunden.
- Die molekularen Metallphosphonate und eine unbekannte Verbindung konnten als Intermediate identifiziert werden.

Für Mangan, Cobalt und Nickel konnten isomorphe Verbindungen mit Phenylphosphonsäure mechanochemisch synthetisiert werden: Die bereits bekannten Metallphenylphosphonat Monohydrate ($M(II)(O_3PPh) \cdot H_2O$, $Ph = C_6H_5$, $M = Mn$: MnPhPmH, Co : CoPhPmH, Ni : NiPhPmH) sowie die neuartigen mononuklearen molekularen Metalltetrakis(phenylphosphonat) Dihydrate ($[M(II)(HO_3PPh)_2(H_2O_3PPh)_2(H_2O)_2]$, $M = Mn$: MnPhP4dH, Co : CoPhP4dH, Ni : NiPhP4dH).^{225,239} Die Durchführung der mechanochemischen Synthesen wurde in Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Die Produkte konnten jeweils durch das trockene Vermahlen des jeweiligen Metallacetats mit Phenylphosphonsäure im entsprechenden Verhältnis hergestellt werden (Abbildung 4.15). MnPhPmH,²⁵ CoPhPmH²⁴⁰ und NiPhPmH²⁴¹ wurden bereits nasschemisch in mehrtägigen Synthesen dargestellt.

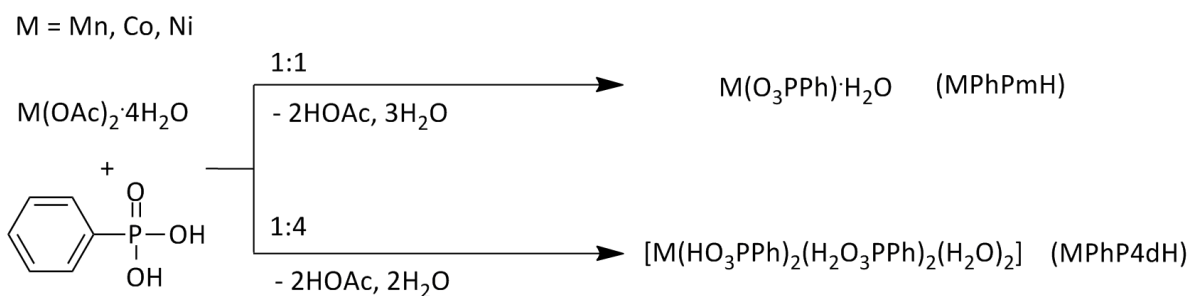


Abbildung 4.15: Schema für die Synthese der Metallphenylphosphonate mit Mangan, Cobalt und Nickel; OAc = ($^- \text{O}_2\text{CCH}_3$), Ph = C_6H_5 .

4.3.1 Synthese und Strukturlösung

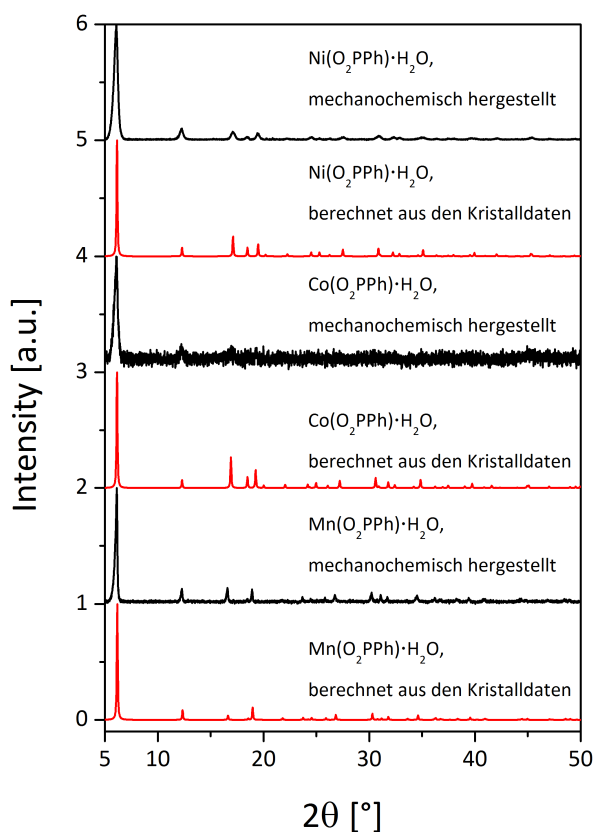


Abbildung 4.16: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme der mechanochemisch synthetisierten Metallphenylphosphonat Monohydrate mit Mangan, Cobalt und Nickel mit den berechneten Pulverdiffraktogrammen der entsprechenden Strukturen.^{25,240,241}

Alle sechs Verbindungen konnten jeweils innerhalb von 15 min synthetisiert werden. Eine weitere Aufreinigung war nicht nötig. Der Vergleich der entsprechenden Pulverdiffraktogramme mit denen der Edukte (Abbildung A.10-A.12) zeigt, dass keine Reflexe für die Edukte in den Pulverdiffraktogrammen der Produkte feststellbar sind. Dies weist auf einen vollständigen Umsatz in allen Reaktionen hin. Die erfolgreiche Synthese von MnPhPmH, CoPhPmH und NiPhPmH wurde durch den Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit den berechneten Pulverdiffraktogrammen für die jeweilige Struktur bestimmt (Abbildung 4.16). Die Kristalldaten der drei Verbindungen, bestimmt aus Einkristallstrukturanalysen, sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Die Strukturen der molekularen Metalltetakis(phenylphosphonat) Dihydrate wurden aus den PXRD-Daten gelöst und mittels EXAFS-Messungen bestätigt. Für MnPhP4dH und CoPhP4dH wurden Pulverdiffraktogramme, gemessen an der MS-Powder beamline (Swiss Light Source,

Tabelle 4.3: Kristalldaten für die Metallphenylphosphonat Monohydrate $\text{Mn}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MnPhPmH),²⁵ $\text{Co}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CoPhPmH)²⁴⁰ und $\text{Ni}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NiPhPmH)²⁴¹ sowie Kristalldaten und Gütefaktoren für die Strukturverfeinerung für die Metalltetraakis(phenylphosphonat) Dihydrate $[\text{M}(\text{II})(\text{HO}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}$: MnPhP4dH , Co : CoPhP4dH , Ni : NiPhP4dH).

	MnPhPmH^{25}	CoPhPmH^{240}	NiPhPmH^{241}
Summenformel	$\text{MnC}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{P}$	$\text{CoC}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{P}$	$\text{NiC}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{P}$
Molmasse/ g mol^{-1}	229.03	233.01	229.75
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Pmn}2_1$	$\text{Pmn}2_1$	$\text{Pmn}2_1$
$a/\text{\AA}$	5.734(5)	5.624(1)	5.5485(2)
$b/\text{\AA}$	14.33(3)	14.391(3)	14.3919(5)
$c/\text{\AA}$	4.945(4)	4.8615(9)	4.7977(1)
$V/\text{\AA}^3$	406.4(1)	393.44(1)	383.11(2)
Z	2	2	2
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.870	1.967	1.992
	MnPhP4dH	CoPhP4dH	NiPhP4dH
Summenformel	$\text{MnC}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{14}\text{P}_4$	$\text{CoC}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{14}\text{P}_4$	$\text{NiC}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{14}\text{P}_4$
Molmasse/ g mol^{-1}	721.32	725.32	725.08
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	16.1474(2)	16.0807(8)	16.0587(9)
$b/\text{\AA}$	7.72421(9)	7.6539(3)	7.6306(4)
$c/\text{\AA}$	6.15467(8)	6.1377(2)	6.1169(3)
$\alpha/^\circ$	91.4505(6)	91.772(3)	91.768(3)
$\beta/^\circ$	98.9409(10)	99.124(5)	99.084(5)
$\gamma/^\circ$	97.7730(12)	97.924(5)	98.186(6)
$V/\text{\AA}^3$	750.516(14)	737.67(6)	731.52(7)
Z	1	1	1
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.59594(3)	1.63272(12)	1.64591(15)
R_{wp}	5.81	6.04	6.00
R_{Bragg}	2.17	2.63	2.96
GOF	2.20	2.29	6.90

Paul-Scherrer-Institut, Schweiz), genutzt.²⁰⁵ Die Messungen wurden in Transmissionsgeometrie bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.000\,00\text{ \AA}$ und einer Messzeit von 30 s aufgenommen. Als Detektor wurde der Festkörper Silizium Microstrip Detektor Mythen (SLS, PSI, Schweiz) genutzt. Das Pulverdiffraktogramm für NiPhPdH wurde, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, mit dem Labordiffraktometer aufgenommen. Die PXRD-Daten wurden mit dem in EXPO implementierten N-TREOR Algorithmus indiziert.²⁴² Die Struktur von MnPhP4dH wurde *ab initio* gelöst. Dafür wurde nach einen Standarddurchlauf

in EXPO die ebenfalls dort implementierten RBM, COVMAP und Rietveld Prozesse genutzt. Die Strukturen von CoPhP4dH und NiPhP4dH wurden mit Hilfe des simulated annealing Prozesses in EXPO gelöst, mit dem für MnPhP4dH gefundenem Strukturmotiv als Startpunkt. Für CoPhP4dH und NiPhP4dH wurden anschließend in Powder Cell die Strukturen optimiert.²³¹ In der Struktur von CoPhP4dH wurde die Co1-O1-Bindung von 2.151 Å auf 2.178 Å verlängert. Bei NiPhP4dH wurde die Phosphono-Gruppe mit P2 um 5° entlang der P2-C7-Achse gedreht. Die finalen Rietveld-Verfeinerungen wurden in Topas (Version 4.2, Bruker AXS, Deutschland) durchgeführt. Die finalen Rietveld Verfeinerungen sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Kristalldaten und Gütefaktoren der Verfeinerungen für alle sechs Verbindungen sind Tabelle 4.3 aufgeführt. Für MnPhP4dH zeigt ein schwacher Reflex bei $2\theta = 6.1^\circ$ die Bildung von MnPhPmH als Nebenprodukt an. Das liegt wahrscheinlich an der thermodynamischen Stabilität. Wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, kann die thermodynamische Stabilität von der Dichte, ausgedrückt als Metallzentren pro nm^3 , abgeleitet werden. MnPhPmH hat mit 4.92 Mn-Atomen pro nm^3 einen deutlich höheren Wert als MnPhP4dH (1.33 Mn-Zentren pro nm^3) und ist demnach die stabilere Verbindung. Eine Rietveld-Verfeinerung mit beiden Strukturen ergab einen Anteil von weniger als 1 % für MnPhPmH. Auswählte Bindungslängen und -winkel der drei Metalltetrakis(phenylphosphonat) Dihydrate sind in den Tabellen A.3 und A.4 angegeben. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind mit Angabe ihrer Länge in Tabelle A.5 aufgelistet.

Die Durchführung und Auswertung der EXAFS-Spektroskopie wurde in Abschnitt 3.3.3 beschrieben. Für die drei Metalltetrakis(phenylphosphonat) Dihydrate wurden an der K-Kante des jeweiligen Metalls gemessen. Die Anregungsenergie wurde von 6436 eV bis 7281 eV für Mn, von 7606 eV bis 8451 eV für Co und von 8230 eV bis 9075 eV für Ni variiert. Für die Auswertung wurden die Strukturen verwendet, die aus den PXRD-Daten ermittelt wurden. Sie wurden theoretisch modelliert und dann an die gemessenen EXAFS-Daten über eine Modellfunktion angepasst. Die EXAFS-Daten und die entsprechenden Fits sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Die gefundenen Fit-Parameter sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung beträgt 0.120 Å für MnPhP4dH, 0.370 Å für CoPhP4dH und 0.132 Å für NiPhP4dH. Diese Ergebnisse belegen, dass die Koordinationsumgebung am Zentralatom in den gefundenen Strukturen korrekt ist.

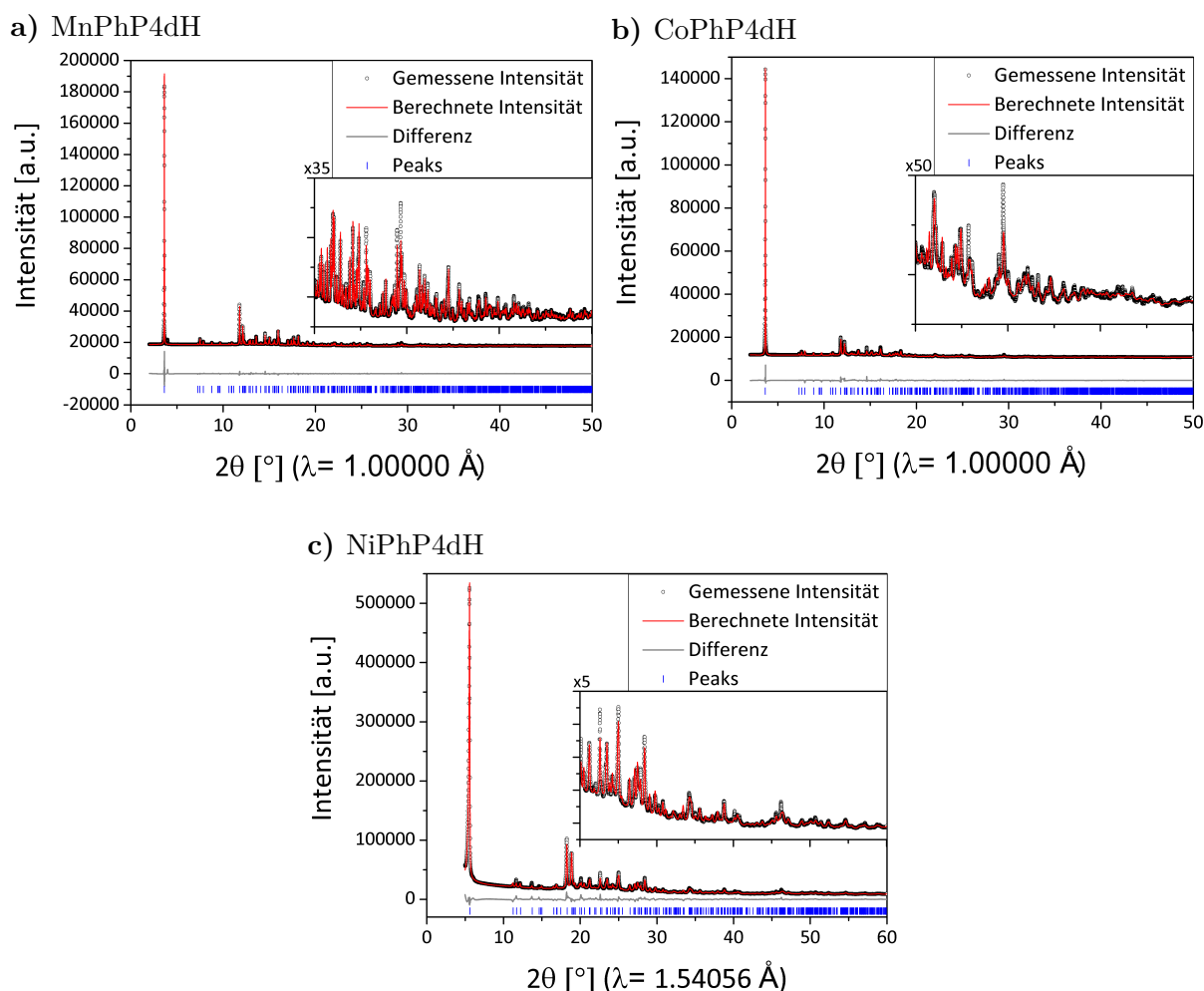


Abbildung 4.17: Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung unter Umgebungsbedingungen als Funktion des Beugungswinkels 2θ für **a)** MnPhP4dH, **b)** CoPhP4dH und **c)** NiPhP4dH. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise), der beste Rietveld-Fit des Profils (rote Linie), die Position der Reflexe (blaue Striche) und die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (graue Linie) sind dargestellt.

4.3.2 Strukturbeschreibung

Die Strukturen der Metallphenylphosphonat Monohydrate MnPhPmH, CoPhPmH und NiPhPmH sind isomorph zu der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Struktur von CdPhPmH (Abbildung 4.11a und 4.11b). Das jeweilige Zentralatom ist von sechs Sauerstoffatomen in einem verzerrten Oktaeder koordiniert. Die Sauerstoffatome stammen von vier verschiedenen Phenylphosphonat-Liganden und einem Wasser-Molekül. Die Phosphono-Gruppe und die entsprechenden M^{2+} -Ionen formen eine Schicht, während der Phenyl-Ring in den Schichtzwischenraum ragt. Die Position des Phenyl-Rings wird

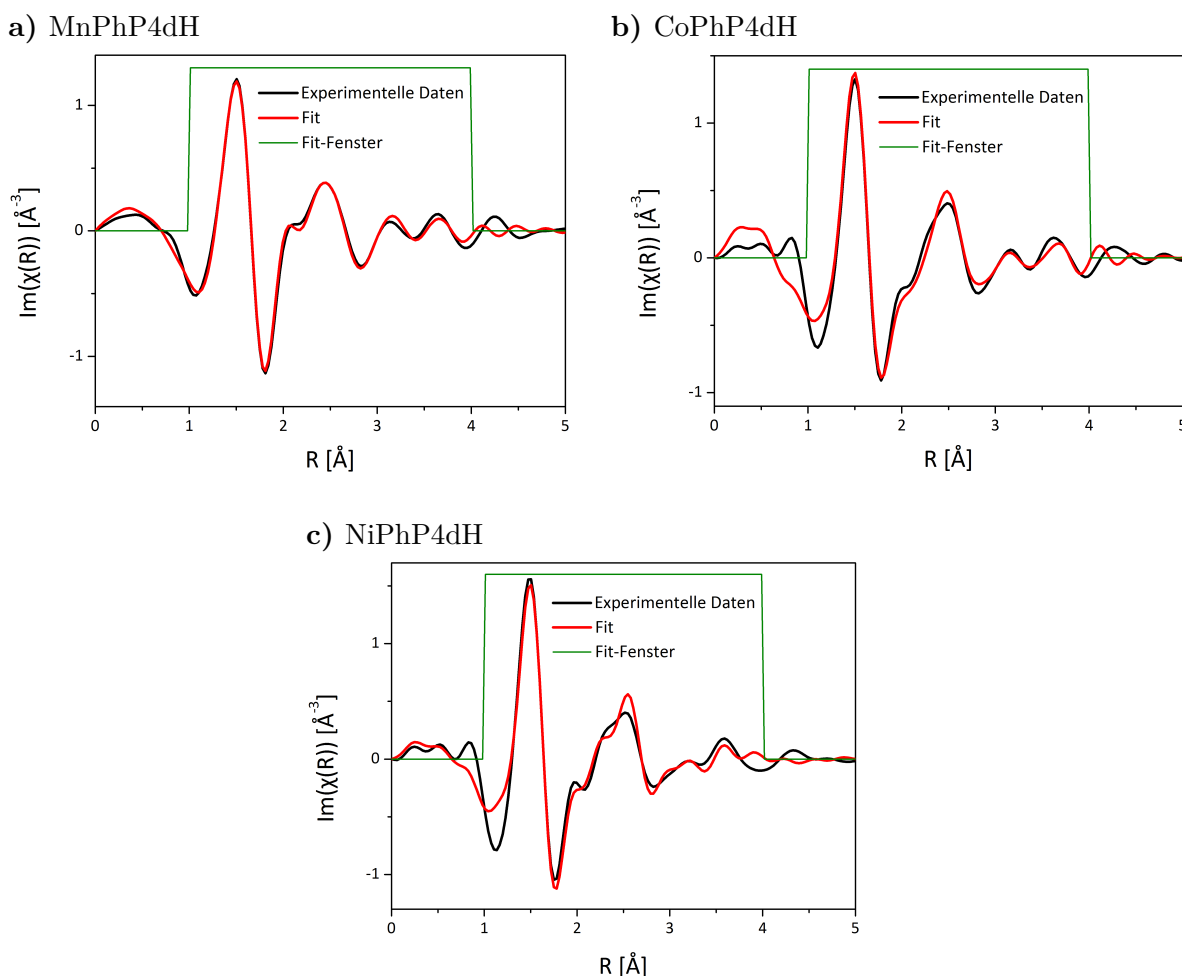


Abbildung 4.18: a) Darstellung der Mn K-Kanten EXAFS-Daten im Realraum für MnPhP4dH, $R = 0.005$. b) Darstellung der Co K-Kanten EXAFS-Daten im Realraum für CoPhP4dH, $R = 0.027$. c) Darstellung der Ni K-Kanten EXAFS-Daten im Realraum für NiPhP4dH, $R = 0.052$. Experimentelle Daten: schwarz, Fit: rot, Fit-Fenster: grün.

als fehlgeordnet beschrieben. Die zwei möglichen Positionen sind orthogonal zueinander. Für MnPhPmH postulierten Cao *et al.* die Existenz einer größeren, monoklinen Zelle.²⁵ Eine exakte Beschreibung war nicht möglich, doch sie vermuteten eine Überstruktur, in der eine regelmäßige Anordnung der Phenyl-Ringe existiert.

In Abbildung 4.19 ist exemplarisch für alle drei Metalltetrakis(phenylphosphonat) Tetrahydrate die Struktur von MnPhP4dH gezeigt. Das zentrale Metall-Ion wird von sechs Sauerstoffatomen in einem verzerrten Oktaeder koordiniert (Abbildung 4.19a). Für MnPhP4dH ist die Verzerrung gering. Die Mn-O-Bindungen reichen von 2.122(9) Å bis 2.295(9) Å und die O-Mn-O-Winkel von 85.8(4)° bis 94.2(4)°. In der Struktur von CoPhP4dH ist die Verzerrung des Oktaeders stärker ausgeprägt. Die Co-O-Bindungen

Tabelle 4.4: EXAFS Fit Parameter von MnPhP4dH, CoPhP4dH und NiPhP4dH. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung beträgt 0.120 Å für MnPhP4dH, 0.370 Å für CoPhP4dH und 0.132 Å für NiPhP4dH.

Streupfad	R_{modell} [Å]	R_{fit} [Å]	R_{diff}^2 [Å ²]	Streupfad	R_{modell} [Å]	R_{fit} [Å]	R_{diff}^2 [Å ²]
MnPhP4dH							
Mn1-O1	2.12	2.03	0.0081	Mn1-O3	3.59	3.36	0.0529
Mn1-O5	2.20	2.17	0.0009	Mn1-O4	3.70	3.60	0.0100
Mn1-O7	2.30	2.21	0.0081	Mn1-O2	3.69	3.58	0.0121
Mn1-P1	3.38	3.33	0.0025	Mn1-O6	4.24	4.21	0.0009
Mn1-P2	3.51	3.54	0.0009	Mn1-O2	4.34	4.56	0.0484
CoPhP4dH							
Co1-O7	2.03	2.09	0.0036	Co1-P2	3.48	3.52	0.0016
Co1-O1	2.18	2.09	0.0081	Co1-O4	3.55	3.00	0.3025
Co1-O5	2.31	2.26	0.0025	Co1-O2	3.61	4.58	0.9409
Co1-P1	3.30	3.38	0.0064	Co1-O6	4.20	4.20	0.0000
Co1-O3	3.34	3.45	0.0121	Co1-O2	4.29	4.59	0.0900
NiPhP4dH							
Ni1-O1	2.12	2.07	0.0025	Ni1-O3	3.58	3.63	0.0025
Ni1-O5	2.24	2.07	0.0289	Ni1-O4	3.58	3.63	0.0025
Ni1-O7	2.31	2.24	0.0049	Ni1-O2	3.61	3.66	0.0025
Ni1-P1	3.38	3.32	0.0036	Ni1-O6	4.05	3.91	0.0169
Ni1-P2	3.42	3.61	0.0361	Ni1-O2	4.23	4.06	0.0289

liegen zwischen 2.0314(1) Å und 2.3134(1) Å und die O-Co-O-Winkel zwischen 73.035(2)° und 106.965(2)°. In der Struktur von NiPhP4dH ist die Verzerrung des Oktaeders ähnlich zu der in MnPhP4dH ($d_{\text{Ni-O}} = 2.1168(1)\text{--}2.3108(1)$ Å, $\angle_{\text{O-Ni-O}} = 87.393(1)\text{--}92.607(1)^\circ$). Die sechs koordinierenden Sauerstoffatome stammen von vier verschiedenen Phenylphosphonat-Liganden und zwei Wasser-Molekülen. Alle Liganden sind einzähnig und zeigen eine 1.100 Koordinierung nach der Harris-Notation. Aus diesem Grund bestehen die Strukturen aus isolierten Metallkomplexen (Abbildung 4.19b). Es existieren zwei Arten von Phenylphosphonat-Liganden, je zweimal die neutrale Phenylphosphonsäure und das einfach deprotonierte Phenylphosphonat-Ion. Die isolierten Metallkomplexe sind über starke und moderate Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden (Abbildung 4.19c, Tabelle A.5). Zusätzlich gibt es eine interne Wasserstoffbrückenbindung in allen drei Verbindungen zwischen dem koordinierenden Wasser (O7) und dem Phenylphosphonat-Ligand (O4). Durch die Wasserstoffbrückenbindungen bildet sich eine Schichtstruktur. Die Metallkomplexe bilden anorganische Schichten und die Phenyl-Ringe ragen in den Schichtzwischenraum. Über van-der-Waals-Kräfte zwischen den Phenyl-Ringen sind die Schichten miteinander verbunden.

Das Metall zu Ligand Verhältnis von 1:4 in den drei beschriebenen Verbindungen ist sehr selten für Metallphosphonate. Unter mechanochemischen Bedingungen kann

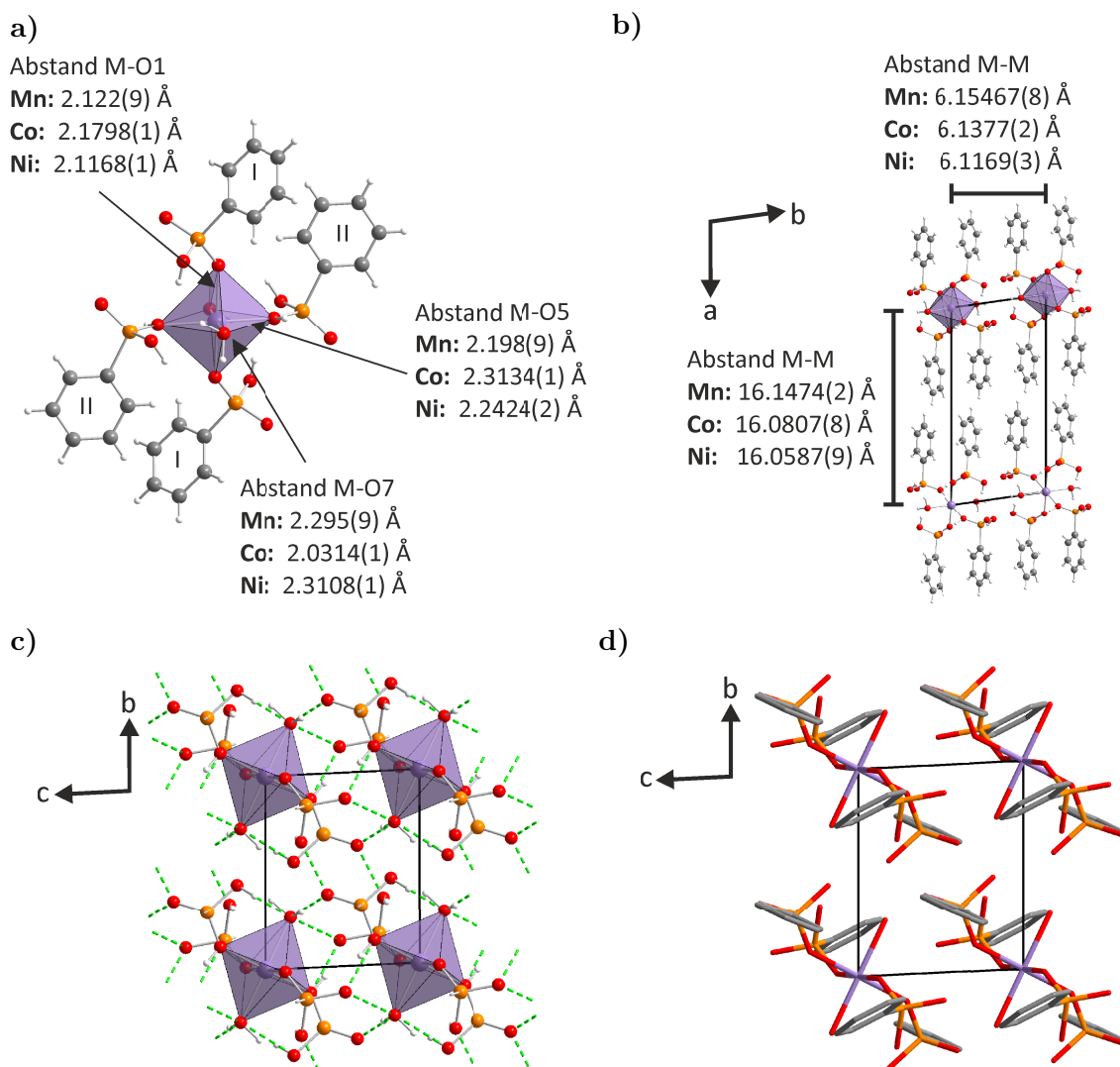


Abbildung 4.19: Struktur von $[\text{Mn}(\text{HO}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit den entsprechenden Werten für die isomorphen Verbindungen $[\text{Co}(\text{HO}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ und $[\text{Ni}(\text{HO}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. **a)** Koordinationsumgebung des Metall-Ions. **b)** Struktur entlang der c-Achse. **c)** Struktur entlang der a-Achse zur Veranschaulichung der Anordnung der Metall-Komplexe und der Wasserstoffbrückenbindungen (grün gestrichelte Linie). Für die Übersichtlichkeit wurden die Phenyl-Ringe entfernt. **d)** Wireframe-Darstellung der Struktur entlang der a-Achse zur Veranschaulichung der Anordnung der Phenyl-Ringe. Wasserstoffatome wurden für die Übersichtlichkeit entfernt. Lila: Mangan, rot: Sauerstoff, orange: Phosphor, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

durch die Reaktionsdurchführung die Deprotonierung der Säure gering gehalten werden. So sind von den vier Phosphonat-Liganden zwei gar nicht deprotoniert und zwei lediglich einfach deprotoniert. Im letzten Fall kann der Ladungsträger aus den P-O-Bindungslängen bestimmt werden. Beide Phosphono-Gruppen haben eine lange P-O-

Bindung von circa 1.6 Å. Dies ist eine typische Bindungslänge für nicht koordinierende, protonierte Sauerstoffatome in Metallphosphonaten. Daraus kann geschlossen werden, dass O3 und O4 protoniert sind. Die Bindung zwischen P2 und O6 ist kurz (MnPhP4dH: 1.503(8) Å, CoPhP4dH: 1.4647(1) Å, NiPhP4dH: 1.4630(1) Å). Diese Bindung ist demnach eine P-O-Doppelbindung. Die zweite Phosphono-Gruppe beinhaltet keine so kurze P-O-Bindung. Stattdessen sind die P1-O1 und die P1-O2-Bindung gleich lang mit Längen von circa 1.55 Å. Die Phosphono-Gruppe von P1 ist somit der Ladungsträger. Die Ladung ist delokalisiert zwischen O1 und O2. Das dritte Proton ist an O5 gebunden, das zudem an das Zentralatom koordiniert ($d_{\text{P2-O5}} = 1.534(8)$ Å für MnPhP4dH, 1.4982(1) Å für CoPhP4dH und 1.4940(1) Å für NiPhP4dH).

Die resultierenden Strukturen sind molekulare Metallphosphonate. Es existieren keine kovalenten Bindungen zwischen den $[\text{M(II)}(\text{HO}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Komplexen. Der entscheidende Einflussfaktor ist das Verhältnis der Edukte beim Start der Reaktion. Ein solches Ergebnis konnte auch für die Cadmiumphenylphosphonate gefunden werden (Abschnitt 4.2). Auch in der Literatur existieren mehrere Beispiele von mechanochemischen Reaktionen, die sehr gut über das Eduktverhältnis gesteuert werden können.^{100,243–245} Eine mögliche Polymerisation, wie sie bei Metallphosphonaten häufig beobachtet wird, konnte durch den hohen Anteil an Liganden unterbunden werden.

4.3.3 Mechanistische Studien

Alle sechs Synthesen wurden *in situ* mittels Synchrotron-PXRD und Raman-Spektroskopie untersucht. Die Reaktionen wurden wie in Abschnitt 3.2.1 und 3.4 beschrieben durchgeführt, jedoch individuell angepasst. Für alle Synthesen wurden der PMMA-Mahlbecher benutzt. Die Synthesen von MnPhPmH und CoPhPmH wurden bei 30 Hz durchgeführt, um die Reaktionsprozesse zu verlangsamen und somit besser untersuchen zu können. Für die Synthese von MnPhPmH betrug die Bestrahlungsdauer im PXRD pro Messung zudem 20 s, da frühere Ergebnisse zeigten, dass die Reaktion sehr schnell abläuft. Die Synthese von NiPhPmH verläuft bei 30 Hz nicht vollständig, weshalb der gezeigte Verlauf bei 50 Hz aufgenommen wurde. Für MnPhPmH und NiPhPmH konnten keine Banden der Produkte in den Raman-Spektren, neben denen des Bechers, detektiert werden, weshalb die Raman-Daten nicht gezeigt werden.

Die Synthesen der Metalltetrakis(phenylphosphonat) Dihydrate wurden alle bei 50 Hz durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm bei $t = 0$ s stellt das Gemisch der Edukte vor dem Mahlen dar. Normalisierte Raman-Spektren aus den Labormessungen sind für die Edukte in Abbildung A.13 und für die Produkte in Abbildung A.14 gezeigt.

Der 2D-Plot der Pulverdiffraktogramme für die Synthese von MnPhPmH ist in Abbildung 4.20a gezeigt. Am Anfang sind nur die Reflexe der Edukte sichtbar (Stufe 1). Nach

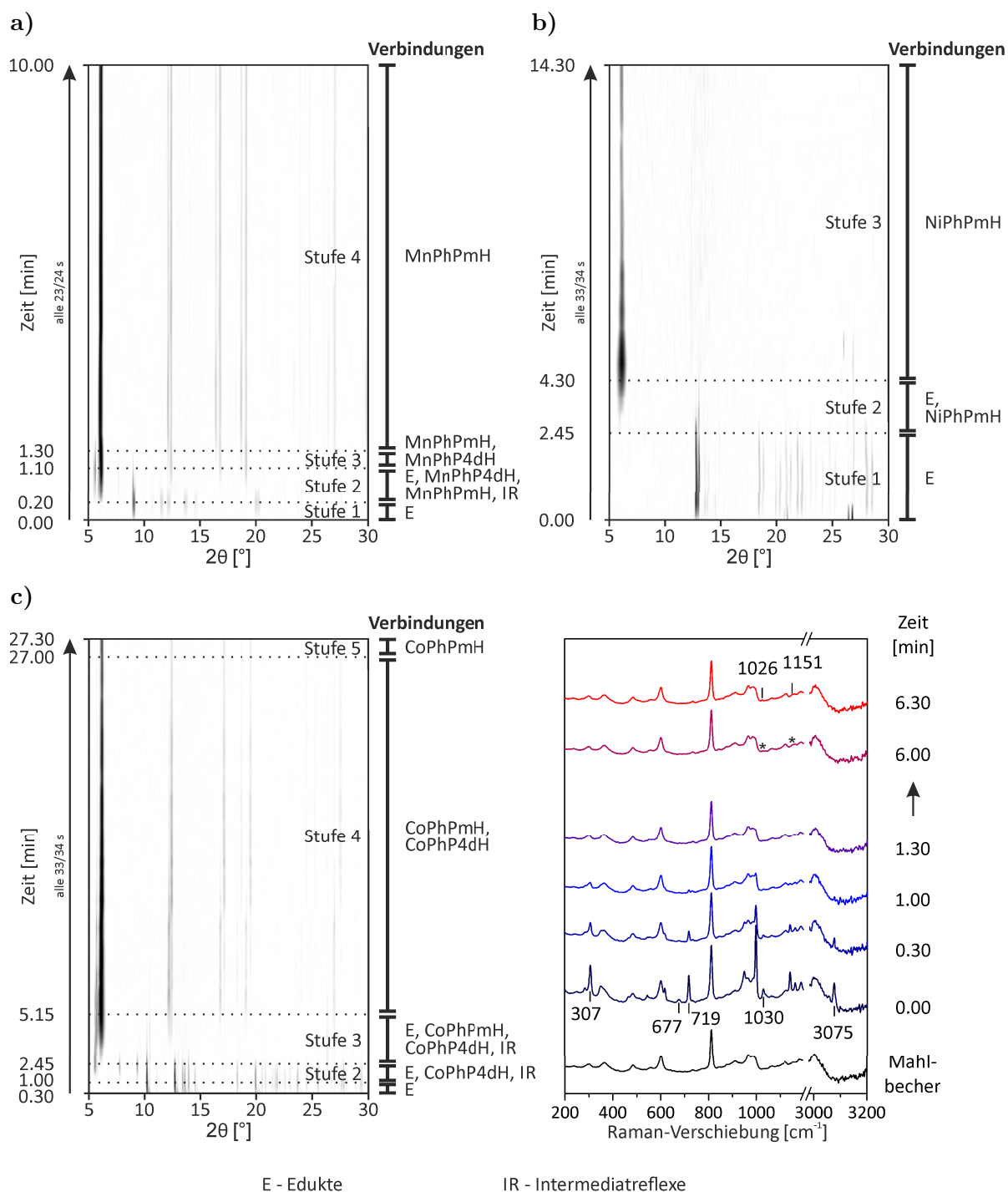


Abbildung 4.20: a) 2D-Plot der Pulverdiffraktogramme aufgenommen *in situ* mittels Synchrotron-PXRD für die Synthese von **a) MnPhPmH** bei 30 Hz und **b) NiPhPmH** bei 50 Hz. **c)** *In situ* Daten für die Synthese von **CoPhPmH** bei 30 Hz aufgenommen mittels Synchrotron-PXRD (links, als 2D-Plot) und Raman-Spektroskopie (rechts).

20 s können zusätzlich MnPhP4dH als Intermediat ($2\theta = 5.6^\circ$), ein unbekannter Reflex bei 7.7° und Reflexe für das Produkt (z. B. 6.1° , 12.2° , 16.4°) detektiert werden (Stufe 2). Nach 1.10 min sind die Reflexe der Edukte und der Reflex bei 7.7° verschwunden (Stufe 3). 20 Sekunden später können keine Reflexe mehr detektiert werden, die MnPhP4dH zugeordnet werden können (Stufe 4). Die Synthese ist bei 30 Hz nach 1.30 min abgeschlossen.

Abbildung 4.20c zeigt die Pulverdiffraktogramme als 2D-Plot und die Raman-Spektren von der *in situ* Verfolgung der Synthese von CoPhPmH. Am Anfang können nur die Reflexe der Edukte detektiert werden (Stufe 1). Nach einer Minute zeigt ein Reflex bei 5.6° die Bildung von CoPhP4dH als Intermediat an. Zusätzlich treten zwei unbekannte Reflexe bei 7.7° und 9.3° auf (Stufe 2). Nach 2.45 min kann zusätzlich ein Reflex bei 6.1° detektiert werden. Dies zeigt die Bildung des finalen Produktes an (Stufe 3). Die Reflexe der Edukte und die beiden unbekannten Reflexe verschwinden nach 5.15 min (Stufe 4). Reflexe für CoPhP4dH und CoPhPmH können nun für mehrere Minuten nebeneinander detektiert werden. Die Intensität des Reflexes von CoPhP4dH sinkt dabei immer stärker. Nach 27 min ist er verschwunden und nur noch Reflexe des Produkts sind vorhanden. Die Synthese ist abgeschlossen (Stufe 5). In den Raman-Spektren können zu Beginn Banden für die freie Phenylphosphonsäure detektiert werden. Die Bande bei 3075 cm^{-1} kann als $\nu(\text{CH})$ Schwingung identifiziert werden. Andere Banden können in dem komplexen Raman-Spektrum der Phenylphosphonsäure nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Banden können bis 1.30 min detektiert werden. Nach 6.00 min treten erstmals bei 1026 cm^{-1} und 1151 cm^{-1} Banden für das Produkt auf. Danach gibt es in den Raman-Spektren keine Änderungen mehr. Die Zeiten in den PXRD-Daten und den Raman-Daten stimmen demnach nur teilweise überein. Phenylphosphonsäure kann auch im XRD nur etwas länger als eine Minute detektiert werden, die Reflexe stammen danach von Cobalt(II)-acetat Tetrahydrat. CoPhP4dH kann mittels Raman-Spektroskopie nicht detektiert werden. Dies ist der Grund, warum die Zeiten für das Ende der Reaktion so stark voneinander abweichen. Aufgrund der Anwesenheit von CoPhP4dH kann die Synthese in den PXRD-Daten erst nach 27 Minuten als abgeschlossen betrachtet werden. Jedoch zeigt sich in den Raman-Spektren schon nach sechs Minuten keine Änderung mehr. Zu diesem Zeitpunkt war in den PXRD-Daten auch nur noch das Produkt und CoPhP4dH zu sehen.

In Abbildung 4.20b sind die Pulverdiffraktogramme aus der *in situ* Verfolgung der Synthese von NiPhPmH als 2D-Plot dargestellt. In den ersten Minuten können nur Reflexe der Edukte detektiert werden (Stufe 1). Nach 2.45 min zeigt ein Reflex bei 6.1° die Bildung des Produktes an. Die Reflexe der Edukte verschwinden während der nächsten zwei Minuten. Nach 2.45 min ist die Synthese von NiPhPmH bei 50 Hz abgeschlossen.

Die Pulverdiffraktogramme und Raman-Spektren der *in situ* Untersuchung der Syn-

these von MnPhP4dH bei 50 Hz sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Bei $t = 0$ s (Stufe 1) sind nur Reflexe vorhanden, die den Edukten zugeordnet werden können. 30 Sekunden später kann ein unbekannter Reflex bei 5.9° detektiert werden (Stufe 2). In den nächsten 30 Sekunden treten intensive Reflexe für das Produkt und weniger intensive Reflexe für MnPhPmH auf (Stufe 3). Die intensivsten sind jeweils bei 5.6° und 6.1° . Nach 1.15 min sind die Reflexe für beide Edukte verschwunden (Beginn Stufe 4). In den nächsten Minuten steigt die Intensität der Reflexe des Produktes, während sie für die Reflexe, die MnPhPmH zugeordnet werden können, sinkt. Nach sechs Minuten ist die Intensität für die Reflexe von MnPhPmH minimal und ändert sich nicht mehr (Beginn Stufe 5). Im Raman-Spektrum nach 30 Sekunden können nur Banden für die freie Phenylphosphonsäure detektiert werden. 30 Sekunden später sinkt die Intensität dieser Banden deutlich, während Banden für die koordinierte Phenylphosphonsäure auftreten. Innerhalb der nächsten Minute verschwinden die Banden für die freie Phenylphosphonsäure. Nach zwei Minuten können nur noch die Banden für das Produkt detektiert werden. Die Zeiten für die Umsetzung der Edukte und die Bildung des Produktes stimmen zwischen den PXRD-Daten und den Raman-Daten überein. In dem Raman-Spektren kann jedoch MnPhPmH nicht detektiert werden. Der unbekannte Reflex bei 5.9° , der nach 30 Sekunden detektiert werden kann, liegt zwischen den Positionen der intensivsten Reflexe für MnPhP4dH und MnPhPmH. 30 Sekunden später können beide Verbindungen auch deutlich detektiert werden. Es ist demnach nicht ausgeschlossen, dass der Re-

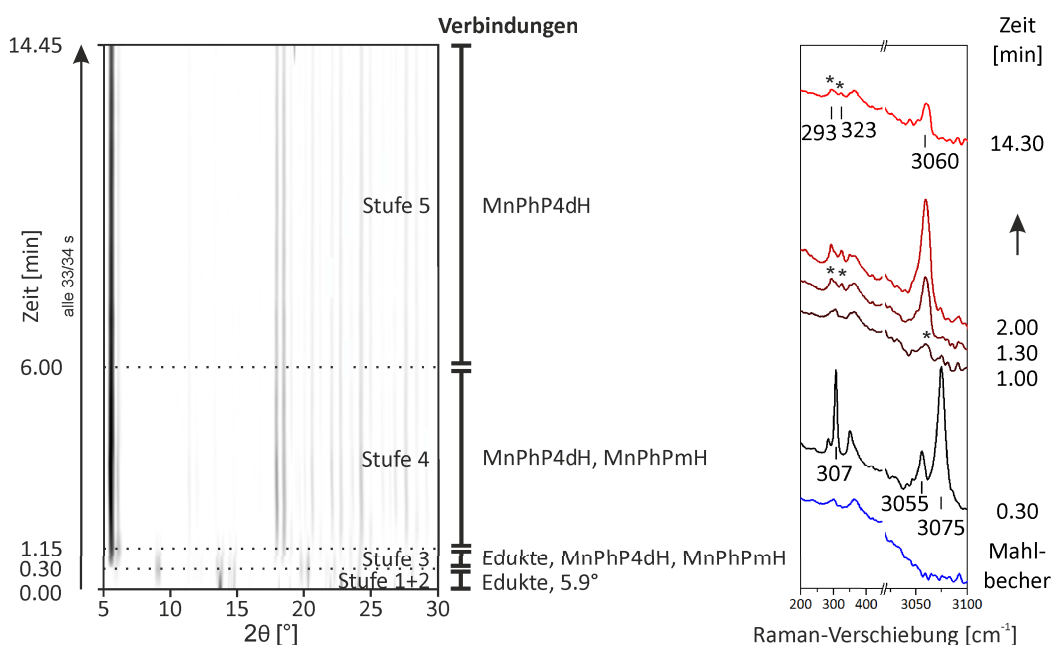


Abbildung 4.21: 2D-Plot der Synchrotron-PXRD-Daten sowie Raman-Spektren für die *in situ* Untersuchung der Synthese von MnPhP4dH bei 50 Hz.

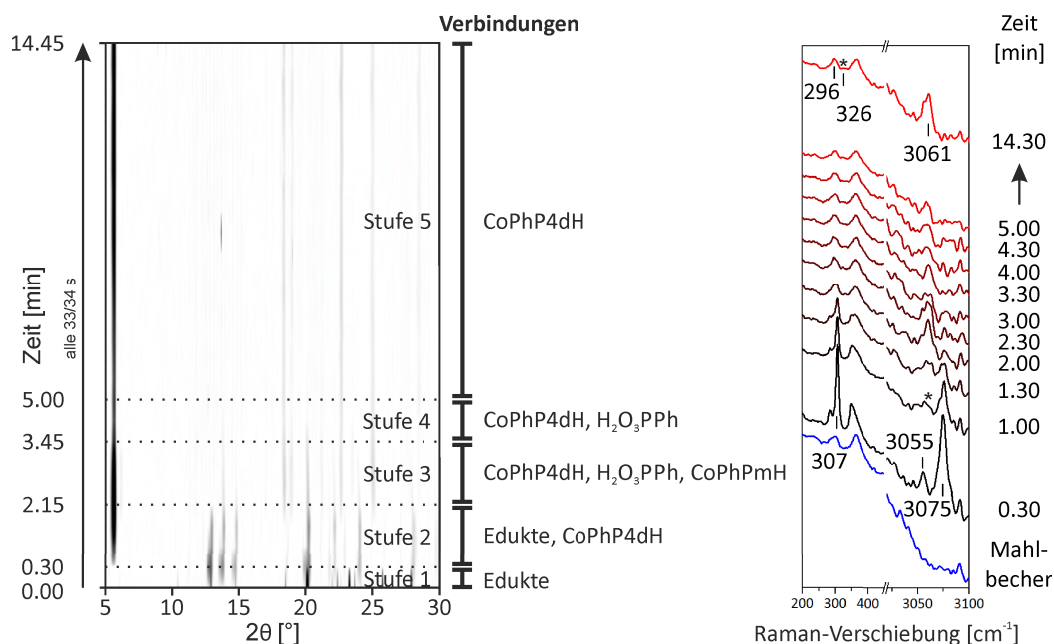


Abbildung 4.22: 2D-Plot der Synchrotron-PXRD-Daten sowie Raman-Spektren für die *in situ* Untersuchung der Synthese von CoPhP4dH bei 50 Hz.

flex bei 5.9° zu keiner unbekannten Verbindung gehört, sondern eine Überlappung der Reflexe der beiden Mangan(II)-phenylphosphonate darstellt. MnPhPmH kann bis zum Schluss detektiert werden. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Pulverdiffraktogramm der Labor-Synthese. Die Gründe dafür wurden bei der Strukturlösung diskutiert.

Abbildung 4.22 zeigt den 2D-Plot der Pulverdiffraktogramme und die Raman-Spektren der *in situ* Untersuchung der Synthese von CoPhP4dH bei 50 Hz. Am Anfang und 30 Sekunden nach dem Start der Reaktion können nur die Reflexe der beiden Edukte detektiert werden (Stufe 1). Im nächsten Pulverdiffraktogramm zeigt ein Reflex bei 5.6° die Bildung des Produktes an (Stufe 2). Nach 2.15 min verschwinden die Reflexe von Cobalt(II)-acetat Tetrahydrat und ein Reflex bei 6.1° zeigt an, dass sich CoPhPmH gebildet hat (Stufe 3). Die Verbindung kann für die folgenden 90 Sekunden detektiert werden. Nach 3.45 min existieren nur noch Reflexe für das Produkt und Phenylphosphonsäure (Stufe 4). Die Reflexe des Eduktes verschwinden schließlich nach fünf Minuten und die Reaktion ist beendet (Stufe 5). Im Raman-Spektrum 30 Sekunden nach dem Reaktionsstart können nur Banden für die freie Phenylphosphonsäure detektiert werden. In der nächsten Messung zeigen schmale Schultern an den Banden der freien Phenylphosphonsäure, dass sich das Produkt bildet. In den nächsten vier Minuten steigt die Intensität der Banden des Produktes, während sie für die Banden der freien Phenylphosphonsäure sinkt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von fünf Minuten sind nur noch die Banden des Produktes zu sehen. Es treten keine weiteren Änderungen mehr auf. Die Zeiten stim-

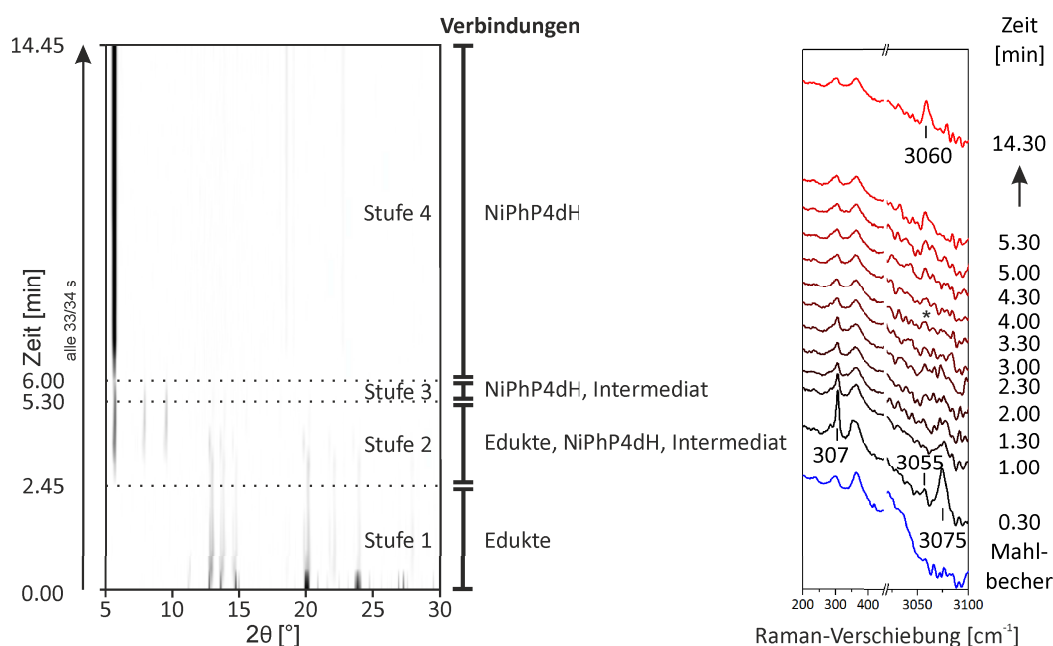


Abbildung 4.23: 2D-Plot der Synchrotron-PXRD-Daten sowie Raman-Spektren für die *in situ* Untersuchung der Synthese von NiPhP4dH bei 50 Hz.

men bei beiden Methoden somit exakt überein. Die Reaktion ist nach fünf Minuten abgeschlossen.

Die Ergebnisse der *in situ* Untersuchung der Synthese von NiPhP4dH bei 50 Hz mittels Synchrotron-PXRD und Raman-Spektroskopie sind in Abbildung 4.23 gezeigt. Bis 2.45 min können nur Reflexe beider Edukte detektiert werden (Stufe 1). 30 Sekunden später zeigt ein Reflex bei 5.6° die Bildung des Produktes an (Stufe 2). Zudem können zwei Reflexe bei 7.9° und 9.5° detektiert werden. Nach 5.30 min sind die Reflexe der Edukte verschwunden (Beginn Stufe 3). 30 Sekunden später sind auch beide Reflexe des unbekannten Intermediates verschwunden (Beginn Stufe 4). Die Intensität des Reflexes bei 5.6° steigt in den nächsten Minuten und weitere Reflexe des Produktes tauchen auf. Es können keine anderen Verbindungen mehr detektiert werden. Im Raman-Spektrum 30 Sekunden nach dem Start der Synthese können die Banden für die freie Phenylphosphonsäure detektiert werden. Nach 3.30 min zeigt eine Bande bei 3060 cm^{-1} die Bildung des Produktes an. Innerhalb der nächsten Minute verschwinden die Banden der freien Phenylphosphonsäure. Die Intensität der Bande bei 3060 cm^{-1} steigt. Nach 5.30 min treten keine weiteren Änderungen in den Raman-Spektren auf. Aus beiden Datensätzen ergibt sich eine Reaktionszeit von fünf bis sechs Minuten für die Synthese von NiPhP4dH bei 50 Hz.

Alle sechs Synthesen können als Säure-Base-Reaktionen beschrieben werden: Die Acetat-Ionen werden durch die Phenylphosphonsäure protoniert. In Folge dessen koordiniert das

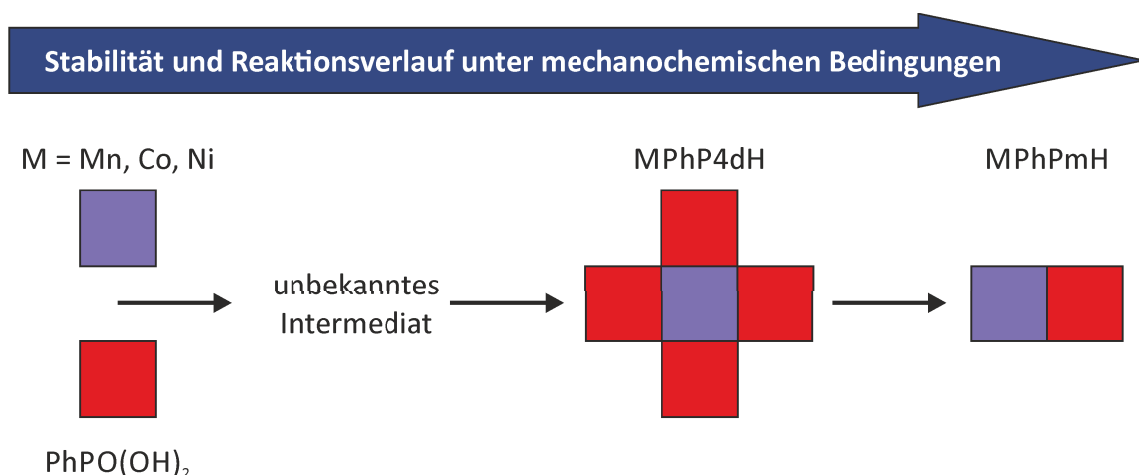


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung des möglichen Mechanismus für die Entstehung der Metallphenylphosphonate mit Mangan, Cobalt und Nickel in Abhängigkeit von der Stabilität der gebildeten Produkte.

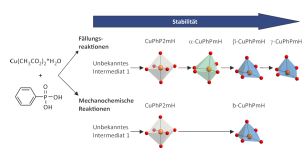
Phenylphosphonat-Ion an das Metallzentrum und Essigsäure entsteht als Nebenprodukt. Zudem wird Wasser frei gesetzt, da in den Produkten immer weniger Kristallwasser gebunden ist, als in den eingesetzten Metallacetat Tetrahydraten. Die trockenen Synthesen sind demnach flüssigkeitsunterstützt durch die Nebenprodukte. In Abschnitt 2.3.2 und Abschnitt 4.2.3 wurde bereits der Einfluss von Lösungsmitteln auf den Reaktionsmechanismus diskutiert. Auch hier liegen geradlinige Reaktionsverläufe vor, in denen die Intensitäten der Reflexe der Edukte und Intermediate sinken, während die Intensitäten der Reflexe der Produkte steigen. Die Geschwindigkeit der Reaktion war über die Frequenz steuerbar. Ein Diffusionsmechanismus, basierend auf dem Kontakt von reaktiven Partikeln, ist demnach auch hier am wahrscheinlichsten.

Abbildung 4.24 zeigt einen möglichen Reaktionsmechanismus für die Bildung der Metallphenylphosphonate mit Mangan, Cobalt und Nickel. Aufgrund der dichteren Struktur kann angenommen werden, dass die MPhPmH-Verbindungen stabiler sind als die MnPhP4dH-Verbindungen. Dies wurde bei der Strukturlösung von MnPhP4dH bereits diskutiert. Bei den Synthesen von MnPhPmH und CoPhPmH konnte jeweils die Entstehung eines unbekannten Intermediates und von MnPhP4dH bzw. CoPhP4dH beobachtet werden. Nach der Ostwaldschen Stufenregel sind die Verbindungen, die sich zuerst bilden, weniger thermodynamisch stabil als die Verbindungen, die sich am Ende bilden. Das unbekannte Intermediat entsteht zeitgleich mit der entsprechenden MPhP4dH-Verbindung, verschwindet jedoch schneller als diese. Bei der Synthese von MnPhPmH kann nur ein Reflex bei 7.4° detektiert werden. Bei der Synthese von CoPhPmH existiert zusätzlich noch ein Reflex bei 9.3° . Es ist unklar, ob die beiden Reflexe zu einer oder zu mehreren Verbindungen gehören. Da dieses Phänomen auch bei Synthesen mit anderen Metallen

existiert, wird es abschließend in Abschnitt 4.8 diskutiert. Hier kann jedoch bestätigt werden, dass die Bildung des unbekannten Intermediates der Entstehung von MnPhPmH und CoPhPmH vorausgeht. Dies trifft auch auf die Bildung der jeweiligen MPhP4dH-Verbindung zu. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich der in Abbildung 4.24 dargestellte Verlauf. Für NiPhPmH ist der Verlauf weniger eindeutig. So kann NiPhP4dH nicht als Intermediat in der *in situ* Untersuchung detektiert werden. Ein Grund könnte die genutzte Frequenz sein, die höher war als bei den Synthesen von MnPhPmH und CoPhPmH. Möglicherweise war die Lebensdauer von NiPhP4dH als Intermediat dadurch zu kurz und es konnte nicht mit der gegebenen Zeitauflösung detektiert werden. Der Verlauf der Synthese von NiPhP4dH selbst zeigt auch, dass es vergleichsweise spät und mit mäßiger Kristallinität entsteht. Der Reflex bei 6.1° für NiPhPmH im 2D-Plot ist am Anfang sehr breit. Möglicherweise überlappt er mit dem Reflex für NiPhP4dH bei 5.6° . Das unbekannte Intermediat tritt nicht im Verlauf für die Bildung von NiPhPmH auf. Es entsteht jedoch wahrscheinlich bei der Synthese von NiPhP4dH. Die Reflexverschiebungen (7.9° und 9.5°) sind vermutlich nur eine Folge der Messbedingungen.

Bei den Synthesen mit einem Metallacetat Tetrahydrat und Phenylphosphonsäure im Verhältnis 1:4 entsteht am Ende stets die thermodynamisch weniger stabile MPhP4dH-Verbindung. Dies gilt auch, wenn sich die MPhPmH-Phasen zuvor intermediär bilden. Demnach ist bei diesen Synthesen das Verhältnis der Edukte der größte Einflussfaktor.

4.4 Die Bildung von Kupfer(II)-phenylphosphonaten



M. Wilke, A. Kabelitz, T. E. Gorelik, A. G. Buzanich, U. Reinholz, U. Kolb, K. Rademann, F. Emmerling, *Dalton-Trans.* **2016**, 45, 17453-17463.

Wesentliche Aspekte:

- Neue und bekannte Verbindungen konnten durch Fällungsreaktionen und mechanochemisch hergestellt werden.
- Die Strukturen wurden mittels PXRD, EXAFS-Spektroskopie, Einkristallstrukturanalyse und Elektronenbeugung aufgeklärt.
- Die Verläufe der Fällungsreaktionen wurden aufgeklärt.
- Für die mechanochemischen Reaktionen wurde ein Diffusionsmechanismus gefunden.
- Für die beiden Reaktionstypen gibt es ähnliche Tendenzen, aber auch Unterschiede bezüglich der Bildung und Stabilität der Verbindungen.

Mit Kupfer konnten drei Polymorphe von Kupfer(II)-phenylphosphonat Monohydrat $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CuPhPmH , $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) und ein Kupfer(II)-bis(phenylphosphonat) Monohydrat $\text{Cu}(\text{HO}_3\text{PPh})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CuPhP2mH) dargestellt werden.²²⁷ Die Existenz der Polymorphe für CuPhPmH wurde von Cunningham *et al.* beschrieben.⁴⁴ Sie werden im Folgenden als α - CuPhPmH , β - CuPhPmH und γ - CuPhPmH unterschieden. Die Struktur für γ - CuPhPmH wurde bereits beschrieben.²⁰³ Die drei Polymorphe und CuPhP2mH konnten auf verschiedenen Synthesewegen hergestellt werden: Durch Lösungsmittel basierte Synthesen unter Umgebungsbedingungen, bei höheren Temperaturen, hydrothermal und durch mechanochemische Synthesen.

4.4.1 Synthese und Strukturlösung

Die Synthesen für die Darstellung der reinen Kupfer(II)-phenylphosphonate wurden in Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Auf weitere Möglichkeiten, die Produkte herzustellen oder ineinander umzuwandeln wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

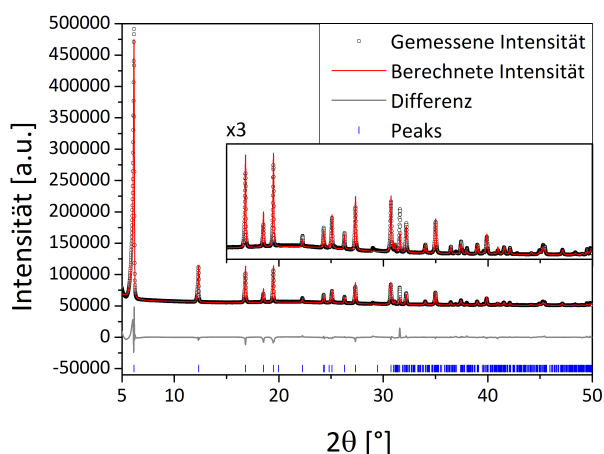


Abbildung 4.25: Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung unter Umgebungsbedingungen als Funktion des Beugungswinkels 2θ für α -CuPhPmH. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise), der beste Rietveld-Fit des Profils (rote Linie), die Position der Reflexe (blaue Striche) und die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (graue Linie) sind dargestellt.

durchgeführt²⁴² und die finale Rietveld-Verfeinerung schließlich in Topas (Abbildung 4.25). Aus den PXRD-Daten wurde wie für die vorherigen Verbindungen zwei mögliche Positionen für die Position des Phenyl-Rings gefunden.

Die Struktur von β -CuPhPmH wurde aus einem Einkristall gelöst, der bei der hydrothermalen Synthese erhalten wurde. Ein blauer, blättchenartiger Kristall des Produktes wurde bei einer Temperatur von 180 K gemessen. Die Datenreduktion wurde mittels der Programme Bruker AXS Saint und SADABS durchgeführt. Die Struktur wurde durch direkte Methoden ermittelt und mit der Methode der kleinsten Quadrate in SHELX verfeinert.^{247,248} Für alle Atome außer Wasserstoff wurden die anisotropen thermischen Parameter verfeinert. Für die Wasserstoffatome wurden die thermischen Parameter isotrop als das 1.2fache des Wertes für das protontragende Atom behandelt. Ein Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms für β -CuPhPmH mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm für die ermittelte Struktur ist in Abbildung 4.26a gezeigt.

γ -CuPhPmH wurde durch Rühren einer wässrigen Lösung aus Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat, Phenylphosphonsäure und Harnstoff bei 65 °C hergestellt. Die Synthese und die Struktur sind in der Literatur beschrieben.²⁰³ Der Vergleich zwischen dem Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Produkts und dem berechneten Pulverdiffraktogramm für diese Struktur zeigt, dass es sich um die gleiche Verbindung handelt (Abbildung 4.26b).

α -CuPhPmH konnte durch Zusammengeben der wässrigen Lösungen von Kupfer(II)-acetat Dihydrat und Phenylphosphonsäure bei Raumtemperatur hergestellt werden. Das polykristalline Pulver wurde mittels PXRD gemessen und die PXRD-Daten anschließend in Topas (Version 4.2, Bruker AXS, Deutschland) indiziert. Die gefundenen Gitterparameter waren gleich zu denjenigen der Metallphenylphosphonat Monohydrate mit divalenten Metallen. Für Cadmium wurden diese in Abschnitt 4.2 beschrieben und für Mangan, Cobalt und Nickel in Abschnitt 4.3. Die Struktur der neuen Verbindung wurde ausgehend vom bekannten Strukturmotiv für $\text{Fe}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelöst.²⁴⁶ Die Strukturlösung mittels simulated annealing wurde in EXPO2014

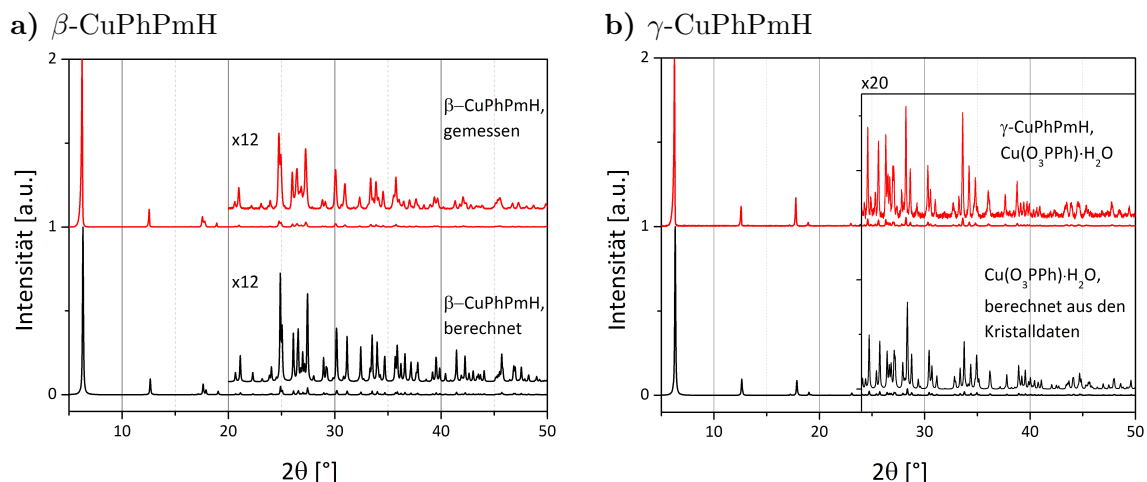


Abbildung 4.26: a) Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms für β -CuPhPmH mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm für diese Struktur. b) Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms für γ -CuPhPmH mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm für diese Struktur.²⁰³

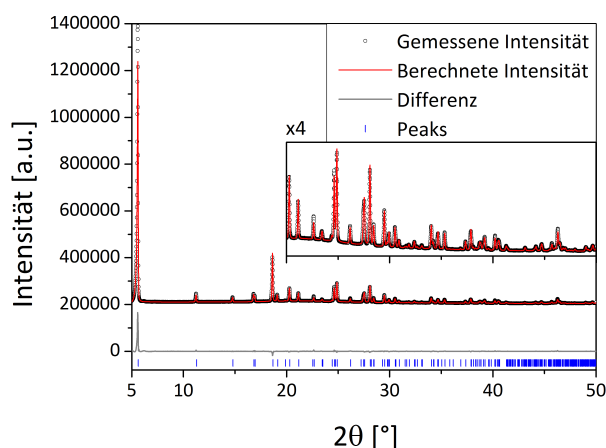


Abbildung 4.27: Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung unter Umgebungsbedingungen als Funktion des Beugungswinkels 2θ für CuPhP2mH. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise), der beste Rietveld-Fit des Profils (rote Linie), die Position der Reflexe (blaue Striche) und die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (graue Linie) sind dargestellt.

phenylphosphonate sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die ermittelten Strukturen von α -CuPhPmH, β -CuPhPmH und CuPhP2mH sind in den Tabellen A.6-A.8 angegeben.

CuPhP2mH konnte durch das trockene Vermahlen von Kupfer(II)-acetat Monohydrat und Phenylphosphonsäure im Verhältnis 1:3 dargestellt werden. Die Phenylphosphonsäure wurde im Überschuss eingesetzt und konnte durch Rühren des Pulvers in Aceton entfernt werden. Die Struktur wurde aus den PXRD-Daten gelöst. Die Kristalldaten wurden durch den N-TREOR Algorithmus in EXPO2014 erhalten. Die Strukturlösung mittels simulated annealing wurde in DASH durchgeführt.²³⁰ Das Kupfer-Atom wurde auf die Wyckoff-Position 4a (0/0/0) festgelegt (Raumgruppe C2/c). Die finale Rietveld-Verfeinerung wurde in Topas durchgeführt (Abbildung 4.27).

Die Kristalldaten und die Parameter für die Verfeinerungen für alle Kupfer(II)-

Tabelle 4.5: Kristalldaten und Gütefaktoren für die Strukturverfeinerung für die Kupfer(II)-phenylphosphonate α -, β - und γ - $^{203}\text{Cu}(\text{O}_3\text{PPh}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CuPhPmH) sowie für $\text{Cu}(\text{HO}_3\text{PPh})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CuPhP2mH).

	α -CuPhPmH	β -CuPhPmH	γ -CuPhPmH	CuPhP2mH
Summenformel	$\text{CuC}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{P}$	$\text{CuC}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{P}$	$\text{CuC}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{P}$	$\text{CuC}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{P}_2$
Molmasse/g mol^{-1}	237.64	237.64	237.64	395.73
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$\text{Pmn}2_1$	$\text{P}2_1/\text{c}$	Pbca	$\text{C}2/\text{c}$
$a/\text{\AA}$	5.6591(2)	13.9871(7)	7.5547(4)	31.6114(2)
$b/\text{\AA}$	14.3406(5)	7.6637(4)	7.4478(6)	6.0867(1)
$c/\text{\AA}$	4.7964(1)	7.4534(4)	27.982(1)	7.6257(1)
$\beta/^\circ$	90	91.750(2)	90	97.5309(9)
$V/\text{\AA}^3$	389.25(2)	798.58(7)	1574.43	1454.60(2)
Z	2	4	8	4
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	2.028	1.976	2.005	1.807
R_{wp}	10.46			3.29
R_{Bragg}	8.225			6.62
GOF	8.91			2.98
GOF für F^2		1.109		
$R [I > 2\sigma(I)]$		0.0318		
wR (alle Daten)		0.0820		

Um die gefundenen Strukturen zu validieren, wurden EXAFS-Messungen an der Cu K-Kante durchgeführt. Die Anregungsenergie wurde von 8826 eV bis 9831 eV variiert. Die Strukturen wurden theoretisch modelliert und an die gemessenen EXAFS-Daten gefittet (Abbildung A.15). Die Fits zeigen eine gute Übereinstimmung. Die R-Werte betragen 0.028 für α -CuPhPmH, 0.015 für β -CuPhPmH, 0.01 für γ -CuPhPmH und 0.01 für CuPhP2mH. Die Fit Parameter sind in Tabelle A.9 aufgeführt. Die Wurzel der quadratischen Abweichung ist bei allen Verbindungen sehr gering (0.197 Å für α -CuPhPmH, 0.051 Å für β -CuPhPmH, 0.04 Å für γ -CuPhPmH und 0.089 Å für CuPhP2mH). Das validiert die aus den PXRD-Daten ermittelten Koordinationsumgebungen der Cu^{2+} -Ionen.

4.4.2 Strukturbeschreibung

Die Struktur von α -CuPhPmH ist in Abbildung 4.28a entlang der c-Achse gezeigt. Die Struktur ist isomorph zu den Metallphenylphosphonat Monohydraten mit divalenten Metallen (siehe Abschnitt 4.2 und 4.3). Das Cu^{2+} -Ion wird von fünf Sauerstoffatomen von vier verschiedenen Phenylphosphonat-Liganden und einem Sauerstoffatom

von einem Wasser-Molekül in einem stark verzerrten Oktaeder koordiniert. Die Cu-O-Bindungen variieren von 2.00(2) Å bis 2.24(2) Å. Die O-Cu-O-Winkel benachbarter Sauerstoffatome reichen von 64.2(4)° bis 100.9(4)°. Die Oktaeder sind über ihre Ecken miteinander verknüpft, wodurch eine Schichtstruktur entsteht. Alle Sauerstoffatome der Phosphono-Gruppe sind an der Koordination beteiligt. Zwei von ihnen koordinieren als Chelat-Liganden an ein Cu²⁺-Ion und verbrücken gleichzeitig zwei andere Cu²⁺-Ionen. Das dritte Sauerstoffatom (O1) koordiniert zu einem weiteren Cu²⁺-Ion. Senkrecht zu der Schicht aus CuO₆-Oktaedern sind die Phenyl-Ringe ober- und unterhalb der Schicht angeordnet. Die Phenyl-Ringe verbinden die Schichten über Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Orientierung der Phenyl-Ringe ist gestört. Es existieren zwei jeweils halb-besetzte Positionen, rechtwinklig zueinander und gedreht um die C1-P1-Achse.

Abbildung 4.28b zeigt die Struktur von β -CuPhPmH entlang der b-Achse. Die Struktur ist verwandt mit der Struktur von γ -CuPhPmH, die von Zhang *et al.* beschrieben wurde (Abbildung 4.28c).²⁰³ Die Struktur innerhalb einer Schicht ist gleich. Das Cu²⁺-Ion wird von fünf Sauerstoffatomen in einer verzerrten tetragonalen Pyramide koordiniert. Drei Sauerstoffatome in der Ebene und das in der Spitze stammen von vier verschiedenen Phenylphosphonat-Liganden. Ein Wasser-Molekül vervollständigt die Koordination. Für β -CuPhPmH variieren die Cu-O-Bindungslängen in der Ebene von 1.925(2) Å bis 1.992(2) Å. In der Spitze ist sie mit 2.343(2) Å deutlich länger. Die Verzerrung der Pyramide wird deutlich bei den Werten der entsprechenden Winkel. Die Winkel zwischen einem Sauerstoffatom in der Ebene, dem Cu²⁺-Ion und dem Sauerstoffatom in der Spitze reichen von 81.41(6)° bis 109.26(6)°. Jeweils zwei Pyramiden sind über eine Kante miteinander verbunden und bilden Paare. Untereinander sind diese Cu₂O₈-Paare lediglich durch die Phosphono-Gruppe miteinander verbunden. Die Längen der P-O-Bindungen sind sich sehr ähnlich und variieren nur leicht von 1.527(2) Å bis 1.536(2) Å. Alle beschriebenen Werte sind denen für die Struktur von γ -CuPhPmH sehr ähnlich. Der Unterschied zwischen diesen beiden Strukturen ist die Position des Phenyl-Rings zwischen den Schichten und der daraus resultierenden Stapelung der Schichten. In der Struktur von β -CuPhPmH nehmen die Phenyl-Ringe nur eine Orientierung ein. Entlang der b-Achse betrachtet, sind die Phenyl-Ringe, verglichen mit der Schicht, die von den Cu₂O₈-Paaren gebildet wird, angewinkelt. Der Winkel zwischen C1, P1 und einem benachbartem P1 beträgt 82.13(7)°. Da der β -Winkel (91.750(2)°) nahezu rechtwinklig ist, entspricht die Länge der a-Achse näherungsweise dem Schichtabstand. γ -CuPhPmH beinhaltet dagegen zwei Arten von Schichten. Eine Schicht entspricht der von β -CuPhPmH. Bei der zweiten Schicht sind die Phenyl-Ringe auch angewinkelt, jedoch in die andere Richtung. Die vergleichbaren Winkel sind 81.3(2)° für die eine Schicht und 99.3(2)° für die andere Schicht. Diese Schichten sind alternierend angeordnet, was

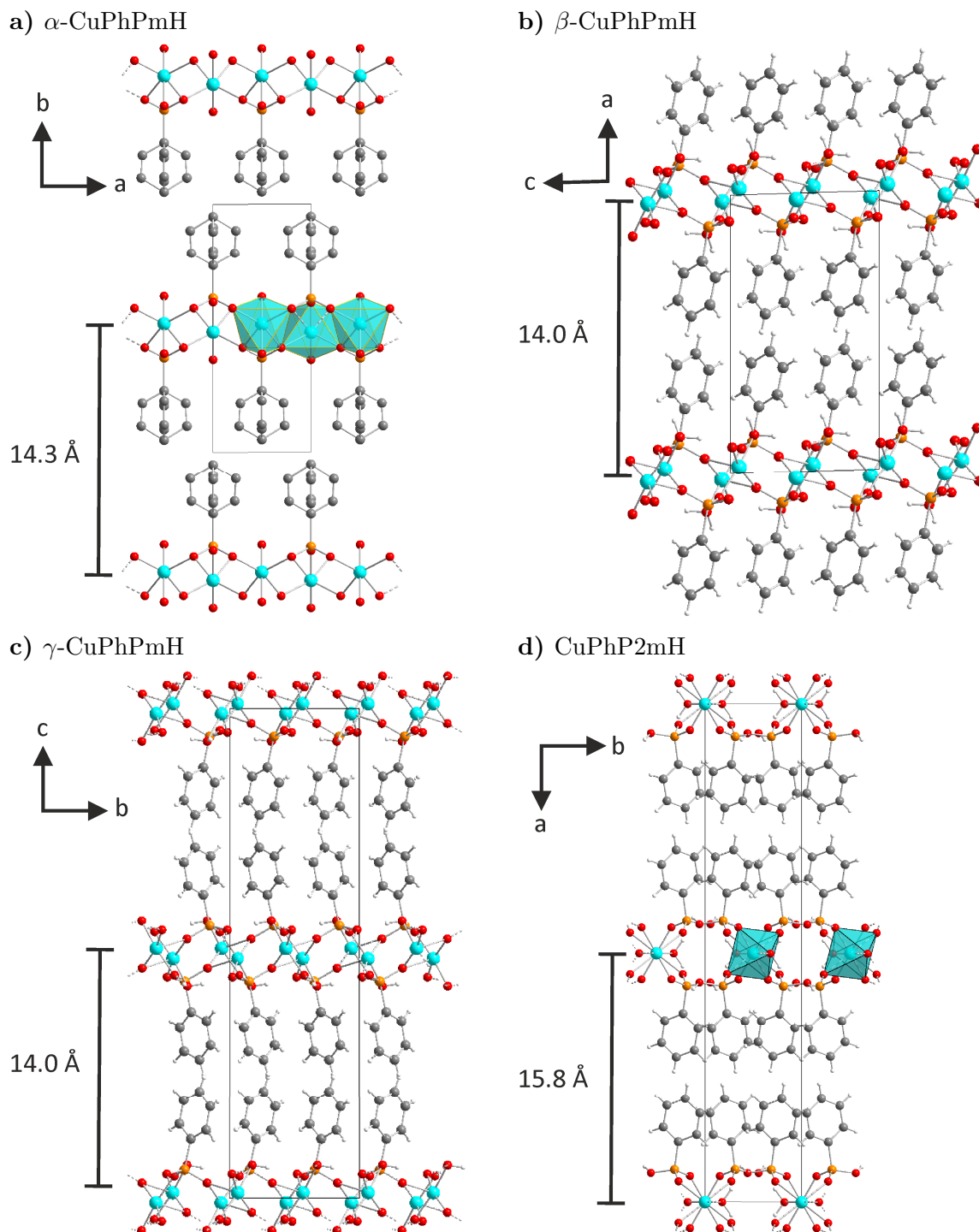


Abbildung 4.28: Strukturen von a) α -CuPhPmH entlang der c -Achse, b) β -CuPhPmH entlang der b -Achse, c) γ -CuPhPmH entlang der a -Achse und d) CuPhP2mH entlang der c -Achse. Türkis: Kupfer, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

eine Verdopplung des Volumens der Zelle und eine Änderung der Symmetrie zu orthorhombisch zur Folge hat. Wie von Zhang *et al.* beschrieben, ist der Schichtabstand die Hälfte der Länge der c-Achse. Folgerichtig ist die c-Achse von γ -CuPhPmH doppelt so lang wie die a-Achse von β -CuPhPmH. Die anderen Achsen haben die gleichen Längen.

Die Struktur von CuPhP2mH ist in Abbildung 4.28d entlang der c-Achse gezeigt. Das Cu^{2+} -Ion wird von sechs Sauerstoffatomen von vier verschiedenen Phenylphosphonat-Liganden und zwei Wasser-Molekülen koordiniert. Der resultierende Oktaeder ist lediglich leicht verzerrt. Die Cu-O-Bindungen variieren von 1.934(3) Å bis 2.312(2) Å und die O-Cu-O-Winkel von 88.0(1)° bis 92.0(1)°. Zwei Sauerstoffatome des Phenylphosphonat-Liganden koordinieren zu zwei verschiedenen Cu^{2+} -Ionen. Das dritte Sauerstoffatom (O1) ist protoniert und ist nicht an der Koordination beteiligt. Das Wasser-Molekül verbrückt zwei Cu^{2+} -Ionen. Dadurch sind die Oktaeder über ihre Ecken miteinander verknüpft. Zusätzlich besteht eine Verbindung über die Phosphono-Gruppe. Die CuO_6 -Oktaeder bilden eine eindimensionale Kette entlang der c-Achse aus. Die Ketten sind durch starke und moderate Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden ($d_{\text{O1-O2}} = 2.439(3)$ Å, $d_{\text{O4-O1}} = 2.543(3)$ Å). Daraus entsteht eine Schichtstruktur. Die Phenyl-Ringe ragen in den Schichtzwischenraum und verbinden die Schichten durch van-der-Waals-Wechselwirkungen.

4.4.3 Die Stapelfehler in Kupfer(II)-phenylphosphonaten

Die Fehlordnung in den Metallphenylphosphonat Monohydraten mit divalenten Metallen wurde schon von Cao *et al.* für MnPhPmH (siehe Abschnitt 4.3) beschrieben.²⁵ Die Anwesenheit eines wenig intensiven, zusätzlichen Reflexes, der die Einheitszelle verdoppeln würde, wurde mit einer Ordnung der Phenyl-Ringe verbunden. Die Versuche, die Struktur in der größeren Zelle zu lösen, brachten jedoch keine Verbesserung in der Verfeinerung. Auch für die anderen Metallphenylphosphonat Monohydrate wurde zusätzliche diffuse Streuung beobachtet. Es wurden keine weiteren Versuche unternommen, die Fehlordnung endgültig aufzuklären.

Die partielle Ordnung der Phenyl-Ringe sollte als diffuse Untergrundstreuung zwischen den Bragg-Reflexen auftreten.²⁴⁹ Im Gegensatz dazu wird in den Streubildern der Metallphenylphosphonate diffuse Streuung in Form von verschmierten Reflexlinien im reziproken Raum detektiert. Solche Effekte weisen für gewöhnlich auf Stapelfehler in Schichtstrukturen hin. Das Elektronenbeugungsbild für α -CuPhPmH ist in Abbildung 4.29 gezeigt. In Abbildung 4.29b sind die Vektoren der Einheitszelle gezeigt, wie sie von Cao *et al.* definiert worden (a^* und c^*). Mit diesen Vektoren lassen sich nicht alle gefundenen Reflexe beschreiben. Mit neuen Vektoren für die Einheitszelle a'^* , b^* und c'^* lässt sich der reziproke Raum komplett beschreiben. Daraus ergeben sich folgende

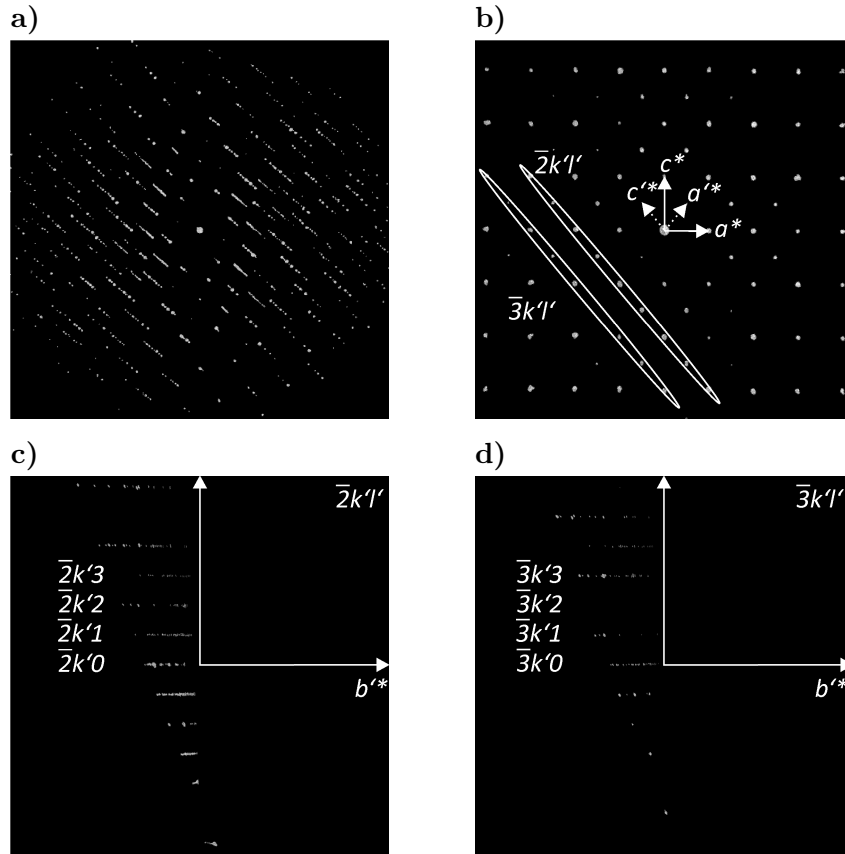


Abbildung 4.29: Rekonstruiertes reziprokes Volumen von α -CuPhPmH erhalten aus den Elektronenbeugungs-Daten: **a)** Ansicht entlang einer willkürlichen Richtung mit Reihen mit diskreten und diffusen Reflexen, **b)** Ansicht entlang der kristallographischen b^* -Achse, **c)** $-2k'l'$ und **d)** $-3k'l'$ Ausschnitte des reziproken Raumes.

Gitterparameter: $a = 7.4152 \text{ \AA}$, $b = 14.3363 \text{ \AA}$, $c = 7.4152 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.4322^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Cao *et al.* definierten die Einheitszelle basierend auf den diskreten Reflexen und eliminierten die diffuse Streuung. Die neue Einheitszelle umfasst sowohl die Reihe der diskreten Reflexe als auch die diffusen Linien. Zwei planare Ausschnitte des reziproken Raumes (in Abbildung 4.29b durch zwei Ellipsen markiert) sind in Abbildung 4.29c und 4.29d gezeigt. Es ist eine alternierende Sequenz aus diskreten und diffusen Linien zu sehen. In den Reihen $h'k'l'$, für die $h' + l' = 2n$ gilt, ist die diffuse Streuung verschwunden. Demnach beinhalten die Reihen $\bar{2}k'0$, $\bar{2}k'2$ (Abbildung 4.29c) und $\bar{3}k'1$ und $\bar{3}k'3$ (Abbildung 4.29d) keine diffuse Streuung. Die Verdopplung der Einheitszelle allein ergibt noch keine Lösung. Wird die Struktur, die aus den PXRD-Daten für α -CuPhPmH erhalten wurde, genutzt, kann die neue Zelle einfach zur ursprünglichen Basis reduziert werden. Es ist demnach notwendig diese mittlere Struktur in zwei neue Konformationen zu unterteilen, die in der neuen Zelle existieren.

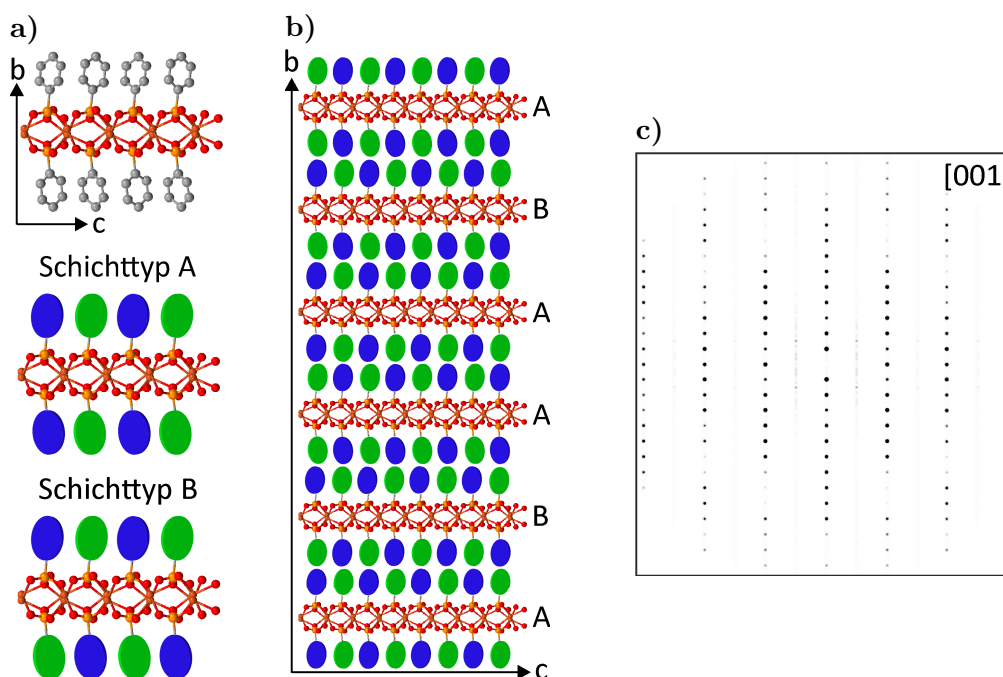


Abbildung 4.30: a) Verdoppelte Einheitszelle von α -CuPhPmH und die zwei Arten von Schichttypen; b) Strukturmodell, konstruiert aus den zwei Schichttypen; c) Berechnetes Elektronenbeugungsbild für das Strukturmodell.

Die Packung der Phenyl-Ringe kann näherungsweise von der Packung des Benzol-Moleküls abgeleitet werden. Das Benzol-Molekül kann eine Sandwich-Konfiguration (als Ergebnis der π - π -Wechselwirkung), eine orthogonale T-förmige Konformation und eine parallel-versetzte Konformation einnehmen.²⁵⁰ Das Energieminimum für die Sandwich Konformation ist erreicht, wenn die intermolekularen Abstände 3.7 \AA bis 3.9 \AA betragen. Das T-förmige Benzol-Molekül-Dimer ist bei einem Abstand von 4.9 \AA bis 5.0 \AA am stabilsten. Die Ebene des einen Rings steht dabei senkrecht auf der Ebene des anderen Rings. Dieses Strukturmotiv findet sich in der Struktur von β -CuPhPmH. Für die Metallphenylphosphonate bedeutet das, wenn die Phenyl-Ringe einen Abstand nahe 4 \AA haben, werden sie versuchen sich parallel anzuordnen. Haben sie einen Abstand nahe 5 \AA , bildet sich hingegen die T-förmige orthogonale Konformation aus. In β -CuPhPmH haben die benachbarten Phenyl-Ringe einen Abstand von 4.944 \AA und 5.778 \AA und weisen mit einem Winkel von 84° eine T-förmige Konformation auf. Diese Struktur weist auch keine Fehlstellung der Phenyl-Ringe auf und zeigt keine diffuse Streuung. Bei der Stapelung der Schichten zeigt sich zudem eine eindeutige Ordnung wie die Phenyl-Ringe benachbarter Schichten angeordnet sind, es treffen stets orthogonal zueinander ausgerichtete Ringe aufeinander.

Die Abstände der Phenyl-Ringe in α -CuPhPmH sind mit 4.796 \AA und 5.659 \AA sehr

ähnlich zu denen in β -CuPhPmH. Daraus ergibt sich, dass auch in der Struktur von α -CuPhPmH eine T-förmige Konfiguration vorliegen sollte. Deshalb kann die Fehlordnung nicht auf die Stellung der Phenyl-Ringe in einer Schicht zurück geführt werden, da sie orthogonal zueinander angeordnet sind. Eine Schicht von α -CuPhPmH mit orthogonal zueinander angeordneten Phenyl-Ringen ist in Abbildung 4.30a gezeigt. Die Ringe sind alternierend nach links oder rechts geneigt. Zur Vereinfachung sind die Neigungspositionen als blaue und grüne Scheiben gezeigt. Die Phenyl-Ringe der Ober- und Unterseite einer Schicht sind nicht im direkten Kontakt. Es können deshalb zwei Arten von Schichten konstruiert werden: Schichttyp A, bei dem die Sequenz aus Phenyl-Ringen gespiegelt vorliegt und Schichttyp B, bei dem eine Hälfte um einen c-Vektor verschoben ist (Abbildung 4.30a). Als Beispiel ist in Abbildung 4.30b eine irreguläre Anordnung der Schichten als Form ABAABA gezeigt. Dabei ist die Ordnung der Phenyl-Ringe zwischen zwei benachbarten Schichten wie in β -CuPhPmH eindeutig. Ein berechnetes Elektronenbeugungsbild für diese Modellstruktur ist in Abbildung 4.30c gezeigt. Das berechnete Beugungsbild weist diffuse Streuungen auf, die gleich sind zu den gemessenen: Jede Reihe, für die $h+l = 2n$ gilt, besitzt diskrete Reflexe, während alle Reihen, für die $h+l \neq 2n$ gilt, diffuse Streuung zeigen. Die Fehlordnung in den Metallphenylphosphonat Monohydraten, die isomorph zu α -CuPhPmH sind, wurde bislang immer über die uneindeutige Position des Phenyl-Ringes beschrieben. Das zufällige Stapeln von Schichten mit einer Verschiebung der Struktur um den Vektor $[0.5 \ 0.5 \ 0]$ beschreibt jedoch die aufgetretenen alternierenden Reihen von diskreten und diffusen Reflexen sehr gut. Die Fehlordnung in α -CuPhPmH kann demnach auf einen Stapelfehler zurück geführt werden.

Das Elektronenbeugungsbild von γ -CuPhPmH (Abbildung 4.31) weist ebenfalls diffuse Streuung auf. Anders als bei α -CuPhPmH besitzen jedoch auch die Reihen mit diskreten Reflexen eine diffuse Komponente. Die Ausschnitte des reziproken Raumes, welche die $\bar{4}kl$ und $\bar{3}kl$ Ebenen darstellen, sind in Abbildung 4.31c und 4.31d gezeigt. Die Reihen $\bar{4}1l$, $\bar{4}3l$, $\bar{3}0l$ und $\bar{3}2l$ sind komplett diffus. Andere Reihen weisen eine diskrete Sequenz auf mit zusätzlicher diffuser Streuung, womit sie die Ausschlussregel $h+l \neq 2n$ brechen. Deshalb muss neben der Verschiebung der Struktur um den Vektor $[0.5 \ 0.5 \ 0]$ noch eine Fehlstellung vorhanden sein. Die Struktur von γ -CuPhPmH kann als reguläre Packung zweier Schichttypen A und B (siehe vorheriger Abschnitt) beschrieben werden, die durch eine Gleitspiegelachse ineinander überführt werden können. Die Stapelung dieser Schichten (ABA) ist in der beschriebenen Struktur optimal, bezogen auf die Anordnung der Phenyl-Ringe. Treten jedoch Stapelfehler auf, sodass zwei gleiche Schichten aufeinander treffen (AA oder BB), muss die Struktur in Hinsicht auf die beste Packung der Phenyl-Ringe optimiert werden. Eine Verschiebung um den Vektor $[0 \ 0.034 \ 0]$ an den AA und BB Elementen führt zu der gewünschten Geometrie. Eine Verschiebung um einen Vektor, der keine fraktionierte Achse der Zelle repräsentiert, führt dazu, dass die

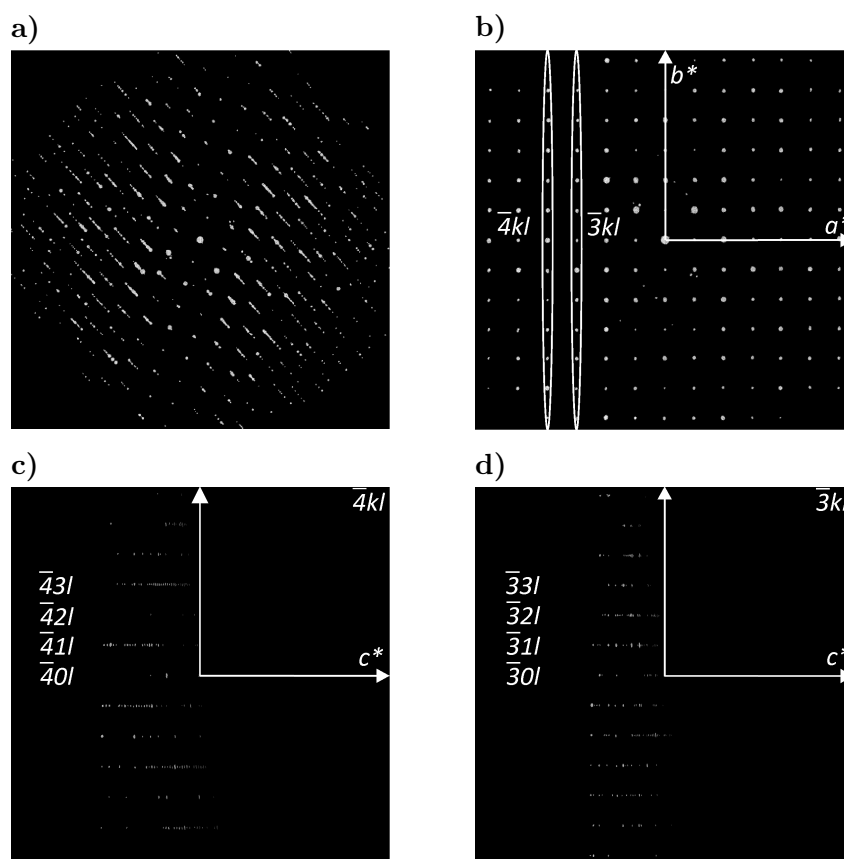


Abbildung 4.31: Rekonstruiertes reziprokes Volumen von γ -CuPhPmH erhalten aus den Elektronenbeugungs-Daten: **a)** Ansicht entlang einer willkürlichen Richtung mit Reihen mit diskreten und diffusen Reflexen, **b)** Ansicht entlang der kristallographischen c^* -Achse, **c)** $-4kl$ und **d)** $-3kl$ Ausschnitte des reziproken Raumes.

Struktur keine Periodizität mehr in der (a, b)-Richtung aufweist. Als Ergebnis zeigen alle Reflexreihen diffuse Streuung entlang der c^* -Richtung. Zusammengefasst existieren in der Struktur von γ -CuPhPmH zwei Arten von Fehlern: (i) Stapelfehler durch eine wechselseitige Verschiebung benachbarter Schichten um den Vektor $[0.5 \ 0.5 \ 0]$ und (ii) Stapelfehler durch eine irreguläre Anordnung der zwei Schichttypen A und B.

4.4.4 Mechanistische Studien von Fällungsreaktionen

Die Synthese von α -CuPhPmH gelingt durch die einfache Zugabe einer wässrigen Phenylphosphonsäure-Lösung zu einer wässrigen Kupfer(II)-acetat Monohydrat-Lösung unter Umgebungsbedingungen. Das Produkt fällt augenblicklich aus. Beim Einsatz von Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat bildet sich unter diesen Bedingungen hingegen kein Niederschlag. Der Grund sind die unterschiedlichen pH-Werte der Lösungen der Kupfer(II)-Salze. Das basische Acetat-Ion sorgt für einen höheren pH-Wert (5.8) als das Sulfat-Ion

(4.2). Entsprechend führt die Zugabe einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (10 %) zur Reaktionslösung mit Kupfer(II)-sulfat zu einem sofortigen Niederschlag. Es bildet sich α -CuPhPmH. Die Bildung von β -CuPhPmH als Nebenprodukt wird durch die Art der Zugabe der Natriumhydroxid-Lösung beeinflusst. Die schnelle Zugabe einer großen Menge führt zu einem höheren Anteil an β -CuPhPmH.

Das Erhitzen einer wässrigen Lösung von Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat und Phenylphosphonsäure führt zur Fällung von β -CuPhPmH oder γ -CuPhPmH. Bei hohen Temperaturen ($> 60^\circ\text{C}$) bildet sich ausschließlich γ -CuPhPmH. Mit sinkender Temperatur steigt der Anteil an β -CuPhPmH. Wie von Cunningham *et al.* beschrieben, können die CuPhPmH-Phasen ineinander überführt werden durch Feststoff-Feststoff-Umwandlungen. Das Rühren von α -CuPhPmH in einer wässrigen Phenylphosphonsäure-Lösung bei 40°C führt zur Bildung von β -CuPhPmH. γ -CuPhPmH kann durch das Rühren von α - oder β -CuPhPmH in einer wässrigen Phenylphosphonsäure-Lösung bei 100°C dargestellt werden.

Die Produktbildung kann auch durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Die Reaktion von 599 mg (3 mmol) Kupfer(II)-acetat Monohydrat mit 632 mg (4 mmol) Phenylphosphonsäure in 60 mL eines 1:1-Gemisches aus Wasser und Methanol wurde *in situ* mittel Synchrotron-PXRD untersucht. Dafür wurde der, in Abschnitt 3.4.2 und 4.1.2 beschriebene, Aufbau für die *in situ* Untersuchung von Fällungsreaktionen benutzt. Durch das Stopped-Flow-Modul wurde die Reaktionslösung in die Kapillare des horizontalen Kapillarhalter überführt und dort für 15 min belassen. Die Pulverdiffraktogramme der zeitabhängigen Scan-Messung sind in Abbildung 4.32 gezeigt. Das erste Pulverdiffraktogramm nach 30 s zeigt Reflexe für α -CuPhPmH (z. B. 6.1° , 12.3° , 16.8° , 19.5°). In den nächsten Minuten verschwinden diese Reflexe und neue Reflexe für β -CuPhPmH oder γ -CuPhPmH erscheinen. Ein Reflex des finalen Produktes bei 17.7° kann erstmalig nach einer Minute detektiert werden. Anschließend steigt seine Intensität kontinuierlich an. Die Intensität der zwei Reflexe von α -CuPhPmH bei 16.8° und 19.5° fängt nach 2.15 min an zu sinken. Nach sieben Minuten können keine Reflexe für α -CuPhPmH mehr detektiert werden. Übereinstimmend mit dem gefundenen Verlauf konnte bei der Laborsynthese ein Farbwechsel von weiß zu blau beobachtet werden. Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme des finalen Produktes mit den berechneten Pulverdiffraktogrammen für β - und γ -CuPhPmH zeigt, dass es sich bei dem Produkt wahrscheinlich um β -CuPhPmH handelt (Abbildung A.16). Aufgrund der geringen Kristallinität kann eine Mischung aus beiden Phasen, β - und γ -CuPhPmH, nicht ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse implizieren, dass in Lösung die Bildung von α -CuPhPmH kinetisch favorisiert ist. Das thermodynamisch stabile Produkt ist γ -CuPhPmH. Das Gleichgewicht zwischen den drei Polymorphen ist sehr empfindlich und kann durch den pH-Wert, das Verhältnis der Edukte, den Einsatz des Lösungsmittels und durch die Temperatur be-

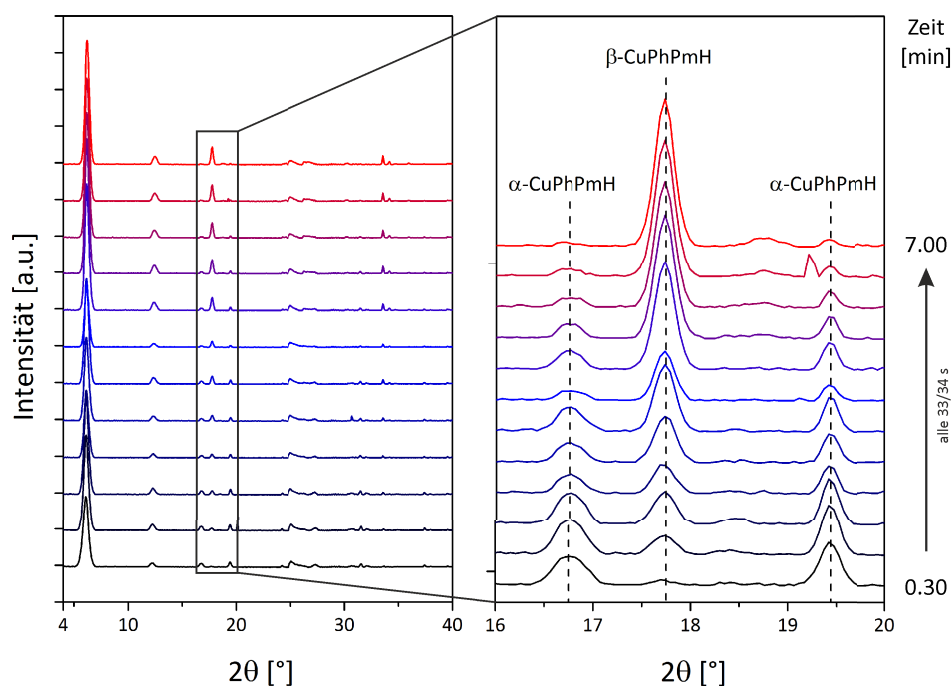


Abbildung 4.32: Pulverdiffraktogramme der *in situ* Untersuchung des Phasenwechsels von α -CuPhPmH zu β -CuPhPmH.

einflusst werden.

Die Synthese von α -CuPhPmH wurde *in situ* untersucht, ebenfalls mit Synchrotron-PXRD und dem Stopped-Flow-Modul-Aufbau für Fällungsreaktionen. Die ersten Sekunden der Reaktionen wurden als diskrete Zeitpunkte untersucht. Es wurde gemessen während das Reaktionsgemisch durch die Kapillare des horizontalen Kapillarhalters floss. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme für die ersten 10 s sind in Abbildung 4.33a gezeigt. Ein Reflex bei $2\theta = 5.0^\circ$ kann zu allen Zeitpunkten detektiert werden. In den ersten zehn Sekunden bildet sich demnach ein unbekanntes Intermediat. Die Intensität des Reflexes sinkt jedoch mit fortschreitender Zeit. Es könnte sich bei der Verbindung ebenfalls um ein Metallphosphonat mit Schichtstruktur handeln, da es den typischen intensiven Reflex bei niedrigen 2θ aufweist. Ein zweiter Reflex bei 5.6° kann ebenfalls die ganze Zeit detektiert werden und zeigt die intermediäre Bildung von CuPhP2mH an. Die Intensität dieses Reflexes steigt mit steigender Reaktionszeit. Bei drei Zeitpunkten (1 s, 3 s, 6 s) kann ein weiterer Reflex bei 6.1° detektiert werden. Er kann α -CuPhPmH zugeordnet werden. Da dieser Reflex in so unregelmäßiger Weise auftritt, scheint die Bildung von α -CuPhPmH zu diesem Zeitpunkt der Reaktion noch nicht stabil zu sein. In Abbildung 4.33b sind die Pulverdiffraktogramme der Scan-Messung über 45 min als 2D-Plot gezeigt. In den ersten Minuten kann nur ein Reflex bei 5.6° detektiert werden. Dieser kann CuPhP2mH zugeordnet werden. Ein Reflex des finalen

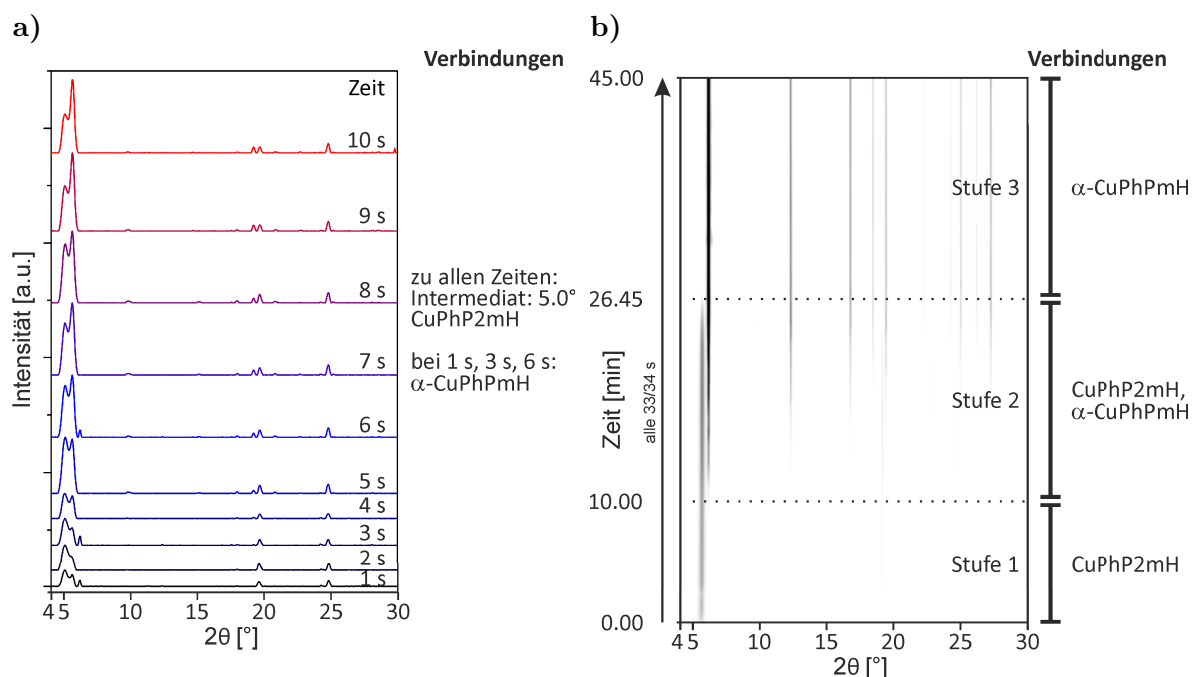


Abbildung 4.33: Pulverdiffraktogramme der *in situ* Untersuchung der Synthese von α -CuPhPmH als Fällungsreaktion aus Lösung: **a)** für die Messungen der Reaktionszeitpunkte 1 s bis 10 s und **b)** als 2D-Plot für die Scan-Messung über einen Zeitraum von 45 min.

Produktes tritt erstmalig nach zehn Minuten auf (6.1°). In den nächsten Minuten sinkt die Intensität des Reflex bei 5.6° während gleichzeitig die Intensität des Reflexes bei 6.1° steigt und weitere Produktreflexe detektiert werden können. Nach 26.45 min können nur noch Reflexe für das Produkt detektiert werden und die Reaktion ist abgeschlossen. Das unbekannte Intermediat, detektiert bei den Messungen der frühen Reaktionszeitpunkte, kann in der Scan-Messung nicht beobachtet werden. Bei der Scan-Messung beträgt die Zeitaufösung 30 s. Wahrscheinlich ist die Lebensdauer des unbekannten Intermediates nicht ausreichend, um mit diesem Aufbau detektiert werden zu können. CuPhP2mH bildet sich eindeutig als Intermediat bei der Synthese von α -CuPhPmH. Nach der Ostwaldschen Stufenregel muss es demnach thermodynamisch weniger stabil sein als α -CuPhPmH. Mit 26.45 min ist die Reaktionszeit deutlich länger als bei der Laborsynthese. Dort wurde der Niederschlag schon nach fünf Minuten über eine Filtration separiert. Dass sich die Phase danach noch umwandelt ist unwahrscheinlich, da das reine CuPhP2mH an Luft stabil ist. Die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich auf die fehlende Konvektion zurückführen. Im Gegensatz zur Synthese im Kolben wurde bei der *in situ* Untersuchung die Reaktionsmischung nicht gerührt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist demnach abhängig von der Diffusionsrate der Reaktanden.

In Abbildung 4.34 ist eine Übersicht für alle gefunden Reaktionswege der Fällungsre-

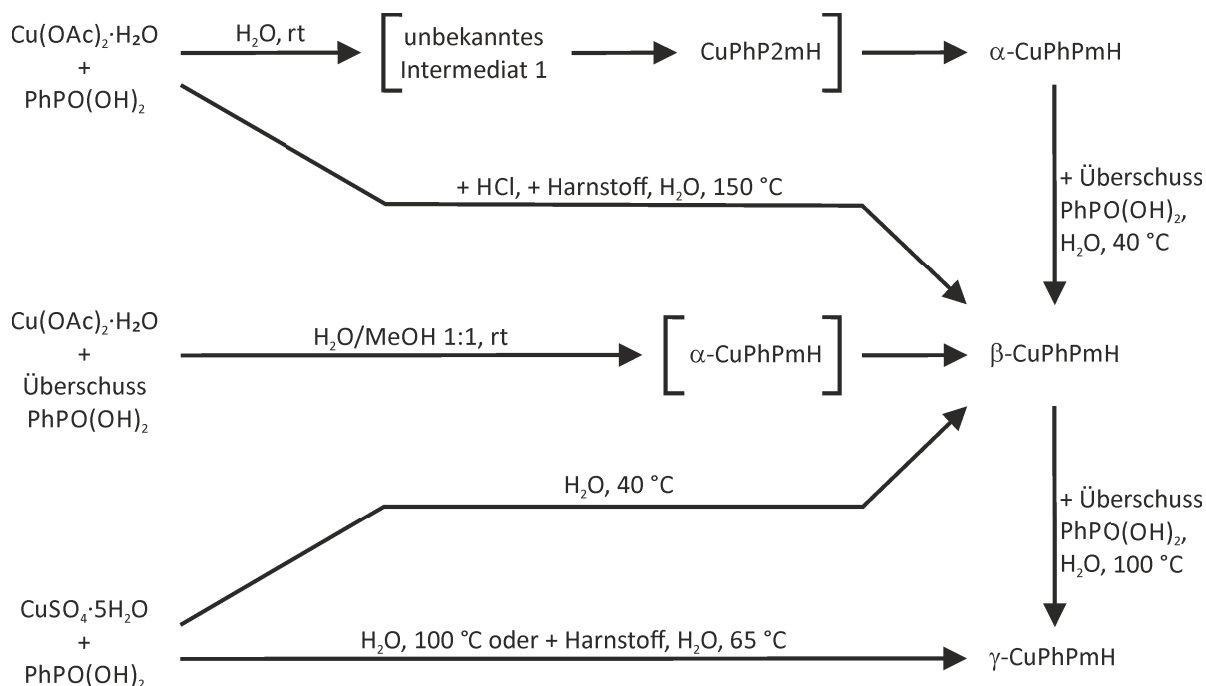


Abbildung 4.34: Schema für die Bildung der Kupfer(II)-phenylphosphonate durch Fällungsreaktionen. Verbindungen in Klammern wurden während der *in situ* Untersuchungen als Intermediate identifiziert; OAc = ($^- \text{O}_2\text{CCH}_3$), Ph = C_6H_5 , rt = Raumtemperatur.

aktionen gezeigt.

4.4.5 Mechanistische Studien von mechanochemischen Reaktionen

Die Synthese von CuPhP2mH gelingt durch das einfache Vermahlen der Edukte, wobei Phenylphosphonsäure im Überschuss eingesetzt wird. Die Reaktion wurde *in situ* untersucht. Die Synthese wurde wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben durchgeführt, außer dass der PMMA-Mahlbecher benutzt wurde. Der 2D-Plot der erhaltenen Pulverdiffraktogramme ist in Abbildung 4.35a gezeigt. Am Anfang können nur Reflexe für die Edukte detektiert werden (Kupfer(II)-acetat Monohydrat: $2\theta = 12.8^\circ, 14.3^\circ, 15.1^\circ$, etc., Phenylphosphonsäure: $13.7^\circ, 14.7^\circ, 20.1^\circ$, etc., Stufe 1). Nach 1.15 min zeigen zwei Reflexe die Bildung eines unbekannten Intermediates an (7.4° und 8.8° , Beginn Stufe 2). Reflexe des Produktes können erstmalig nach drei Minuten detektiert werden (Beginn Stufe 3). Der intensivste Reflex ist bei 5.6° . Die Intensität der Reflexe von Kupfer(II)-acetat Monohydrat und des Intermediates nimmt ab und nach 4.45 min sind sie nicht mehr detektierbar. Ab diesem Zeitpunkt können nur Reflexe für das Produkt und Phenylphosphonsäure detektiert werden (Stufe 4). Die Ergebnisse zeigen, dass sich während der Synthese ein unbekanntes Intermediat bildet, welches durch zwei Reflexe charakterisiert ist. Dessen Bildung wurde auch bei mechanochemischen Synthesen mit Phenylphosphonsäu-

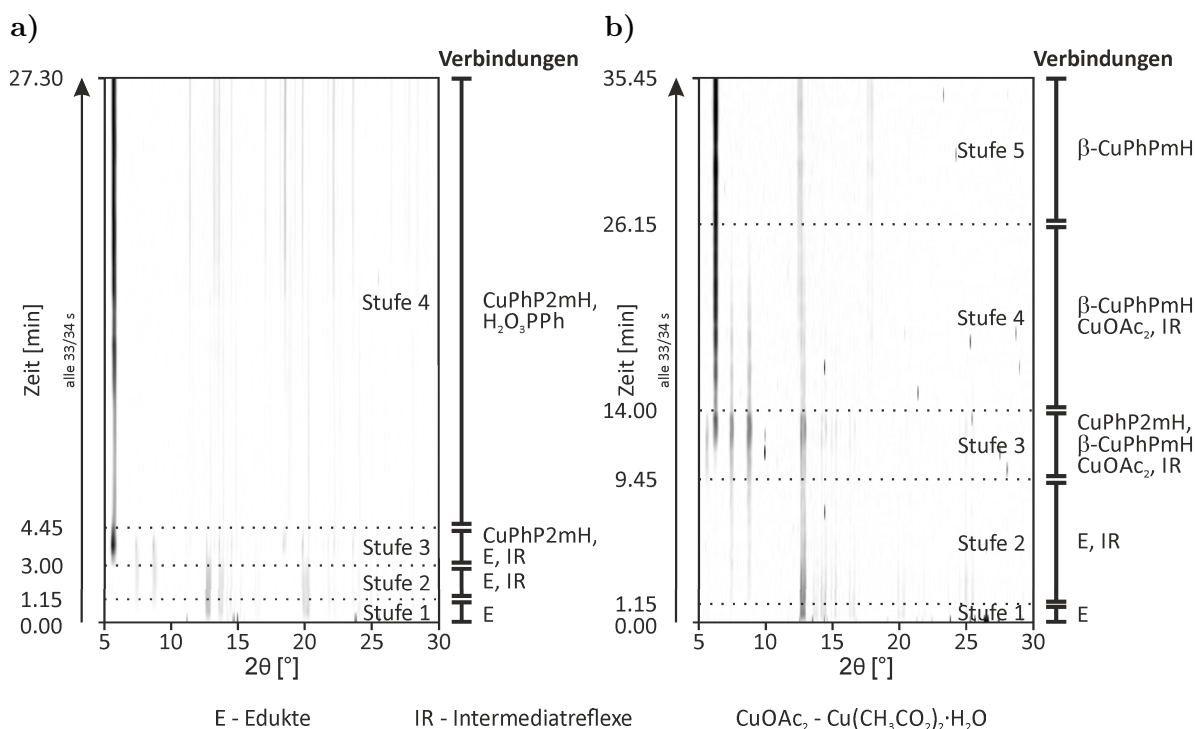


Abbildung 4.35: Pulverdiffraktogramme der *in situ* Untersuchung der mechanochemischen Synthese von **a)** CuPhP2mH bei 50 Hz und **b)** β-CuPhPmH bei 30 Hz.

re und anderen Metallen beobachtet, weshalb eine ausführliche Diskussion in Abschnitt 4.8 stattfindet. Phenylphosphonsäure wurde im Überschuss eingesetzt und entsprechend können die zugehörigen Reflexe bis zum Ende der Synthese detektiert werden.

Obwohl das Verhältnis von Kupfer zu Phenylphosphonat-Ligand in CuPhP2mH 1:2 beträgt, kann das Produkt nur hergestellt werden, wenn der Anteil an Phenylphosphonsäure drei oder vier mal höher ist wie der von Kupfer(II)-acetat Monohydrat. Die mechanochemische Synthese mit dem korrekten Verhältnis der Edukte von 1:2 ergibt ein anderes Produkt, neben nicht reagierter Phenylphosphonsäure. Dieses Produkt kann rein hergestellt werden, wenn die Synthese mit einem Eduktverhältnis von 1:1 durchgeführt wird. Die Farbe dieses Produktes ist blau, was auf die gleichfarbigen Verbindungen β-CuPhPmH und γ-CuPhPmH hin weist. Deshalb wurden die für diese Verbindung erhaltenen EXAFS-Daten mit der Struktur von β-CuPhPmH angefitet. Mit einem R-Wert von 0.01 ergab sich eine klare Übereinstimmung (Abbildung A.17). Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung für die Fit-Parameter beträgt 0.062 Å (Tabelle A.10). Die tetragonal pyramidale Koordination am Cu²⁺-Ion ist demnach eindeutig, woraus ebenfalls die Farbe resultiert. Ein Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms der Verbindung mit den gemessenen Pulverdiffraktogrammen von β-CuPhPmH

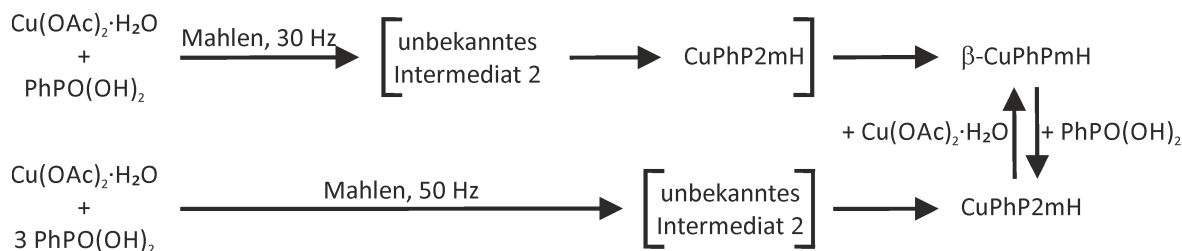


Abbildung 4.36: Schema für die Bildung der Kupfer(II)-phenylphosphonate durch mechanochemische Reaktionen. Verbindungen in Klammern wurden während der *in situ* Untersuchungen als Intermediate identifiziert; OAc = ($^- \text{O}_2 \text{CCH}_3$), Ph = C_6H_5 .

und γ -CuPhPmH (Abbildung A.18) zeigt, dass es sich mit höherer Wahrscheinlichkeit um β -CuPhPmH handelt. Aufgrund der geringen Kristallinität kann aber ein Gemisch beider Phasen nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

Diese mechanochemische Synthese von β -CuPhPmH mit einem Eduktverhältnis von 1:1 wurde mittels Synchrotron-PXRD *ex situ* bei 50 Hz sowie *in situ* bei 30 Hz und 50 Hz untersucht. Der 2D-Plot der Pulverdiffraktogramme der *in situ* Untersuchung dieser Reaktion bei 30 Hz ist in Abbildung 4.35b gezeigt. Bei den ersten Messungen treten nur Reflexe der beiden Edukte auf (Stufe 1). Nach 1.15 min zeigen zwei Reflexe bei 7.4° und 8.8° die Bildung des unbekannten Intermediates an (Stufe 2). Reflexe des Produktes können erstmalig nach 9.45 min detektiert werden ($2\theta = 6.2^\circ, 12.5^\circ, 17.8^\circ$, etc.) Gleichzeitig bildet sich CuPhP2mH, was durch einen Reflex bei 5.6° bestätigt wird und die Reflexe der Phenylphosphonsäure sind verschwunden (Stufe 3). CuPhP2mH bleibt bis zu einer Reaktionszeit von 14 min bestehen (Beginn Stufe 4), Kupfer(II)-acetat Monohydrat und das Intermediat bis zu einer Reaktionszeit von 26.15 min (Beginn Stufe 5). Es treten keine weiteren Änderungen auf und die Reaktion ist abgeschlossen.

Die *in situ* Untersuchung der Synthese bei 50 Hz führt zu einem vergleichbaren Verlauf, aber die Reaktion ist beschleunigt (Abbildung A.19a). Das reine Produkt wird bereits nach 3.15 min erhalten. Zudem können keine Reflexe für CuPhP2mH detektiert werden. Dies steht im Gegensatz zur *ex situ* Untersuchung dieser Synthese bei ebenfalls 50 Hz (Abbildung A.19b). Der Reflex für CuPhP2mH kann bereits nach 30 s neben Reflexen für das finale Produkt, die Edukte und das unbekannte Intermediat detektiert werden. Das reine Produkt liegt hier nach 7 min vor.

Basierend auf den Ergebnissen der *in situ* Untersuchung bei 30 Hz und der *ex situ* Untersuchung bei 50 Hz kann angenommen werden, dass es CuPhP2mH ein Intermediat bei der mechanochemischen Synthese von β -CuPhPmH darstellt. Bei der *in situ* Untersuchung bei 50 Hz kann es nicht detektiert werden. Entweder ist die Reaktion zu schnell, als dass sich CuPhP2mH bilden kann, oder dessen Lebensdauer ist zu kurz um bei einer Zeitauflösung von 30 s detektiert werden zu können. Die Reaktionszeiten bei

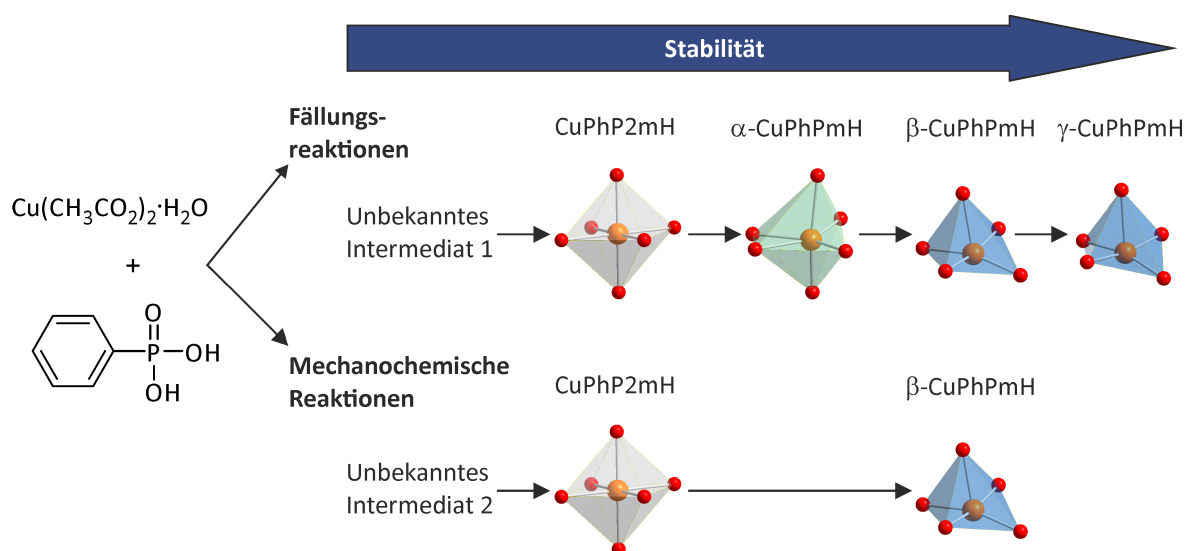


Abbildung 4.37: Schema der beobachteten Stabilitäten der Kupfer(II)-phenylphosphonate bei Fällungsreaktionen und mechanochemischen Reaktionen.

allen drei Untersuchungen sind unterschiedlich. Die Verringerung der Mahlfrequenz von 50 Hz auf 30 Hz führt zu einer deutlichen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Statt 3.15 min dauert die Reaktion 26.15 min. Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme, dass ein Diffusionsmechanismus vorliegt. In der *ex situ* Untersuchung ist die Reaktionszeit ebenfalls größer als bei der entsprechenden *in situ* Untersuchung bei 50 Hz. Der Mahlprozess wird alle 30 s gestoppt, was den Reaktionsprozess unterbricht und ihn somit verlangsamen kann. Es ist auch möglich, dass die Zeit zwischen der Probennahme und der Messung der Probe (circa zwei Stunden) CuPhP2mH genug Zeit lässt, um zu kristallisieren, weshalb es *ex situ* detektiert werden kann.

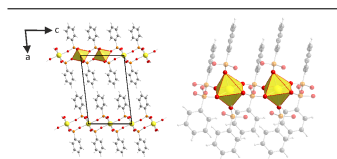
Die mechanochemische Synthese von CuPhP2mH gelang *ex situ* bei 50 Hz und *in situ* bei 30 Hz nicht.

Es ist möglich, die beiden durch mechanochemische Synthese erhaltenen Kupfer(II)-phenylphosphonate mechanochemisch ineinander umzuwandeln. Dafür muss lediglich die jeweilige Verbindung mit dem entsprechenden Edukt vermahlen werden. Eine Übersicht der erhaltenen Reaktionswege für die mechanochemischen Synthesen ist in Abbildung 4.36 gezeigt.

Anhand aller vorgestellten Ergebnisse können Rückschlüsse auf die Stabilitäten der Verbindungen und ihre Entstehungstendenz bei Fällungsreaktionen bzw. mechanochemischen Reaktionen geschlossen werden. Abbildung 4.37 zeigt eine schematische Übersicht. Für die Fällungsreaktionen aus Lösung erhöht sich die Stabilität der gebildeten Verbindung in der Reihenfolge: unbekanntes Intermediat 1 < CuPhP2mH < $\alpha\text{-CuPhPmH}$ < $\beta\text{-CuPhPmH}$ < $\gamma\text{-CuPhPmH}$. Unter mechanochemischen Bedingungen konnte eine ähn-

liche Reihenfolge, aber mit einem anderen Intermediat, gefunden werden: unbekanntes Intermediat $2 < \text{CuPhP2mH} < \beta\text{-CuPhPmH}$. Demnach sind die Tendenzen der relativen Stabilitäten in beiden untersuchten Reaktionstypen gleich. Allerdings können nicht alle Phasen auch mit jedem Reaktionstyp dargestellt werden.

4.5 Die Bildung von Cer(IV)-bis(phenylphosphonat)



Wesentliche Aspekte:

- Cer(IV)-bis(phenylphosphonat) konnte aus Lösung und mechanochemisch hergestellt werden.
- Die Struktur wurde aus den PXRD-Daten gelöst.
- Aus Lösung bildet sich das Produkt innerhalb der ersten Sekunde.
- Bei der mechanochemischen Synthese bildet sich ein unbekanntes Intermediat.
- Für die mechanochemische Reaktion wurde ein Diffusionsmechanismus gefunden.

Cer(IV)-bis(phenylphosphonat) $\text{Ce}(\text{O}_3\text{PPh})_2$ (CePhP_2 , $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) konnte sowohl aus Lösung als auch mechanochemisch aus Cer(IV)-ammoniumnitrat und Phenylphosphonsäure dargestellt werden (Abbildung 4.38). Damit gelang erstmalig die Synthese eines Cerphenylphosphonats. Die Struktur konnte aus den PXRD-Daten für das nasschemisch hergestellte Produkt gelöst werden.

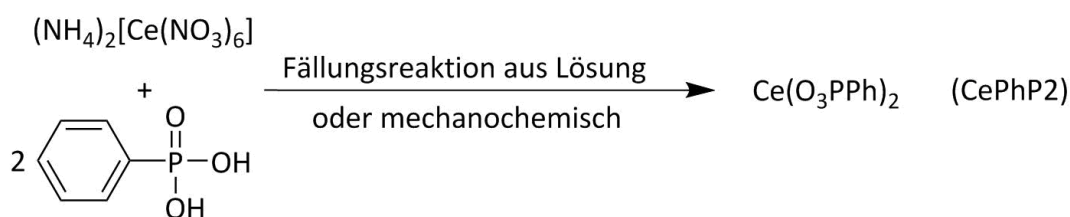


Abbildung 4.38: Schema für die Bildung von Cer(IV)-bis(phenylphosphonat), $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$.

4.5.1 Synthese und Strukturlösung

Die Durchführung der nasschemischen Synthese wurde in Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Nach der Filtration und dem Waschen mit Wasser lag das Produkt rein und in hoher

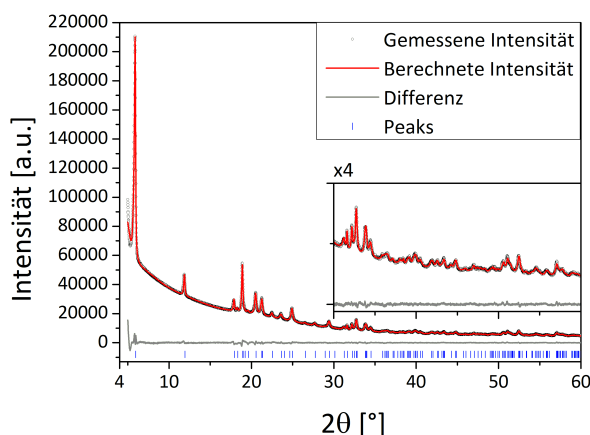


Abbildung 4.39: Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung unter Umgebungsbedingungen als Funktion des Beugungswinkels 2θ für CePhP2. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise), der beste Rietveld-Fit des Profils (rote Linie), die Position der Reflexe (blaue Striche) und die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (graue Linie) sind dargestellt.

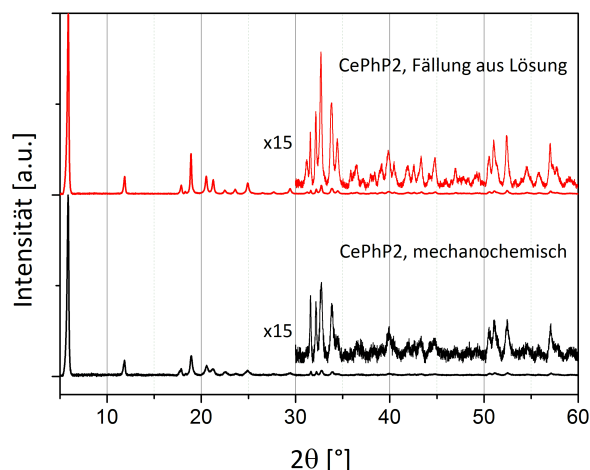


Abbildung 4.40: Pulverdiffraktogramme für CePhP2, hergestellt aus Lösung (rot) und mechanochemisch (schwarz).

Ausbeute vor. Aus den PXRD-Daten dieser Verbindung konnten die Gitterparameter in Topas (Version 5, Bruker AXS, Deutschland) indiziert werden. Die Strukturlösung mittels simulated annealing wurde in DASH durchgeführt.²³⁰ Das Ce^{4+} -Ion wurde auf die Wyckoff-Position auf 2a (0/y/0) festgelegt (Raumgruppe C2). Die finale Rietveld-Verfeinerung wurde in Topas durchgeführt (Abbildung 4.39). Die Kristalldaten sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A.11 aufgeführt.

Zusätzlich gelang die Synthese durch das Vermahlen von Cer(IV)-ammoniumnitrat und Phenylphosphonsäure im Verhältnis von 1:2 bei einer Gesamtmasse von 1 g bei 50 Hz mit Zusatz von 400 μL Wasser. Im Pulverdiffraktogramm des Rohproduktes können Reflexe des Nebenproduktes Ammoniumnitrat detektiert werden. Durch Waschen in Wasser wird das Produkt rein erhalten. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme sind im Vergleich mit denen der Edukte und von Ammoniumnitrat in Abbildung A.20 dargestellt. In Abbildung 4.40 sind die Pulverdiffraktogramme der jeweiligen Produkte beider Synthesewege gezeigt. Aufgrund der hohen Übereinstimmung ist eindeutig, dass auch bei der mechanochemischen Synthese CePhP2 entstanden ist.

Tabelle 4.6: Kristalldaten und Gütefaktoren für die Strukturverfeinerung für Cer(IV)-bis(phenylphosphonat) $\text{Ce}(\text{O}_3\text{PPh})_2$ (CePhP2).

Summenformel	$\text{CeC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{P}_2$
Molmasse/ g mol^{-1}	452.27
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2
$a/\text{\AA}$	9.4040(3)
$b/\text{\AA}$	5.6454(2)
$c/\text{\AA}$	14.9146(5)
$\beta/^\circ$	83.352(4)
$V/\text{\AA}^3$	786.48(4)
Z	2
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.91
R_{wp}	1.70
R_{Bragg}	0.86
GOF	1.56

4.5.2 Strukturbeschreibung

Die Struktur von CePhP2 ist in Abbildung 4.41a entlang der b-Achse gezeigt. Das Ce^{4+} -Ion ist von sechs Sauerstoffatomen von sechs verschiedenen Phenylphosphonat-Liganden in einem leicht verzerrten Oktaeder koordiniert (Abbildung 4.41b). Die Ce-O-Bindungslängen reichen von 2.110(6) Å bis 2.23(1) Å. Die O-Ce-O-Winkel für benachbarte Sauerstoffatome liegen zwischen 84.5(4)° und 93.2(3)°. Die Phosphono-Gruppe des Liganden ist komplett deprotoniert. Alle Sauerstoffatome koordinieren zu einem Ce^{4+} -Ion. Die P-O-Bindungslängen sind sehr ähnlich, sie reichen von 1.526(9) Å bis 1.545(7) Å. Das lässt darauf schließen, dass die zweifache Ladung delokalisiert an der Phosphono-Gruppe vorliegt. Die CeO_6 -Oktaeder sind nur über die Phosphono-Gruppen in einer Ebene miteinander verbunden. Daraus resultiert die typische Schichtstruktur: Die Ce^{4+} -Ionen und die Phosphono-Gruppen des Liganden bilden eine anorganische Schicht aus, die Phenylringe ragen in den Schichtzwischenraum. Über Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Phenyl-Ringen unterschiedlicher Schichten sind diese miteinander verbunden.

4.5.3 Mechanistische Studien

Die Fällungsreaktion zur Synthese von CePhP2 wurde mittels des SFM-Aufbaus (Abschnitt 3.4.2 und 4.1.2) verfolgt. Im Durchfluss wurden Pulverdiffraktogramme für einzelne Reaktionszeitpunkte aufgenommen. Für die Reaktionszeitpunkte 0.33 s und 0.66 s wurde in der horizontalen Kapillare des Kapillaraufsatzes gemessen. Beide Zeitpunkte wurden je dreimal gemessen und die Pulverdiffraktogramme anschließend addiert. Die

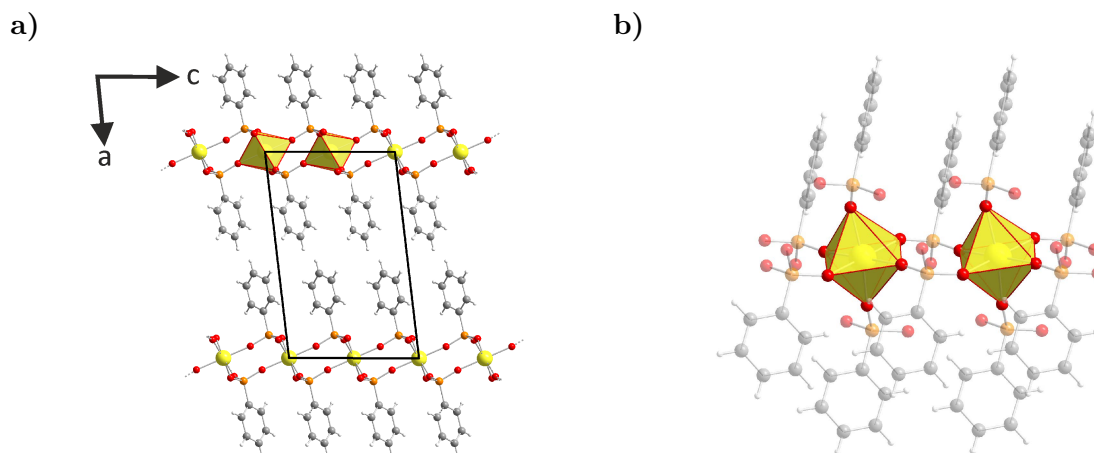


Abbildung 4.41: a) Struktur von CePhP2 entlang der b-Achse und b) Koordinationspolyeder für das Ce⁴⁺-Ion. Gelb: Cer, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 4.42a gezeigt. Bereits in der ersten Messung zeigt ein Reflex bei 5.9° die Bildung des Endproduktes an. Daneben können Reflexe bei 8.0° und 11.1° detektiert werden, die keiner bekannten Phase zugeordnet werden können. Nach 0.66 s existiert nur noch der Reflex des Produktes bei 5.9°. Die Pulverdiffraktogramme für die Messungen der Zeitpunkte 1 s bis 10 s sind in Abbildung 4.42b gezeigt. Die Messungen wurden im Durchfluss in der Kapillare des horizontalen Kapillarhalters durchgeführt. Jeder Zeitpunkt wurde zweimal gemessen und die Pulverdiffraktogramme anschließend addiert. Für jeden Zeitpunkt kann nur der Reflex bei 5.9° detektiert werden. Seine Intensität schwankt über die Zeit etwas. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass sich nicht immer die gleiche Menge an Niederschlag im Strahlengang befand. Die Synthese von CePhP2 aus Lösung ist demnach sehr schnell, schon innerhalb der ersten Sekunde kann das Produkt detektiert werden und nach drei Sekunden auch mit einer hohen Intensität.

Die mechanochemische Synthese von CePhP2 wurde *in situ* mittels Synchrotron-PXRD untersucht. Die Synthese wurde wie zuvor beschrieben durchgeführt, allerdings im PMMA-Mahlbecher. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme sind als 2D-Plot in Abbildung 4.43a aufgeführt. In den ersten 30 Sekunden können keine Reflexe detektiert werden (Stufe 1). Nach 30 s zeigen zwei Reflexe bei 7.7° und 8.9° die Bildung eines unbekannten Intermediates an (Stufe 2). Eine Messung später kann mit einem Reflex bei 5.9° erstmalig das Produkt detektiert werden. Für zwei Minuten existieren CePhP2 und das Intermediat nebeneinander (Stufe 3). Nach 3.30 min kann nur noch das Produkt detektiert werden (Stufe 4). Reflexe bei 17.9°, 22.4° und 28.9° zeigen nach 7.00 min zusätzlich die Bildung von Ammoniumnitrat als Nebenprodukt an.

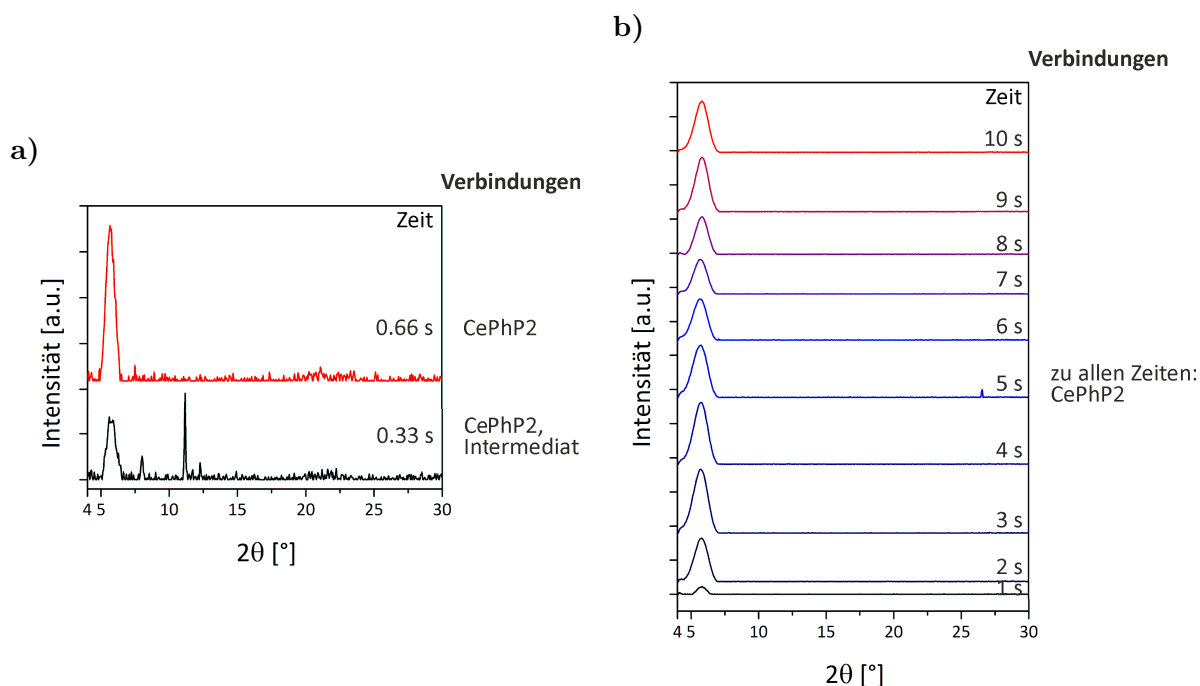
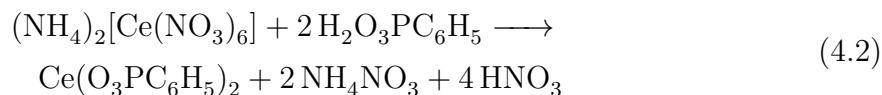


Abbildung 4.42: Pulverdiffraktogramme für die *in situ* Untersuchung der Synthese von CePhP2 als Fällungsreaktion aus Lösung: **a)** für die Messung der Reaktionszeitpunkte 0.33 s und 0.66 s und **b)** für die Messung der Reaktionszeitpunkte 1 s bis 10 s.

Im Gegensatz zu den mechanochemischen Reaktionen, die in den Abschnitten zuvor beschrieben wurden, wurde als Metallprecursor kein Acetat eingesetzt. Die Reaktionsgleichung lautet entsprechend:



Neben der flüssigen Salpetersäure wird demnach auch ein Feststoff in Form von Ammoniumnitrat als Nebenprodukt gebildet. Durch die Nebenprodukte ist die Reaktion also nur wenig flüssigkeitsunterstützt. Sie wurde als LAG mit Wasser durchgeführt. Zum Vergleich wurde die Synthese ohne Wasser wiederholt. Die Pulverdiffraktogramme der *in situ* Untersuchung sind in Abbildung 4.43b als 2D-Plot gezeigt. Der Verlauf ähnelt dem zuvor beschriebenen, weist jedoch auch erhebliche Unterschiede auf. So kann das Produkt erstmalig erst nach 3.30 min detektiert werden. Zudem sind die Reflexe für das Produkt deutlich weniger intensiv und ausgeprägt als bei der LAG-Synthese. Es wird kein unbekanntes Intermediat gebildet. Ammoniumnitrat entsteht erst nach 10.30 min. Die Edukte, die in der LAG-Synthese nicht zu sehen waren, können bis zum Schluss detektiert werden.

Die Tatsache, dass in der LAG-Synthese von CePhP2 keine Edukte detektiert werden

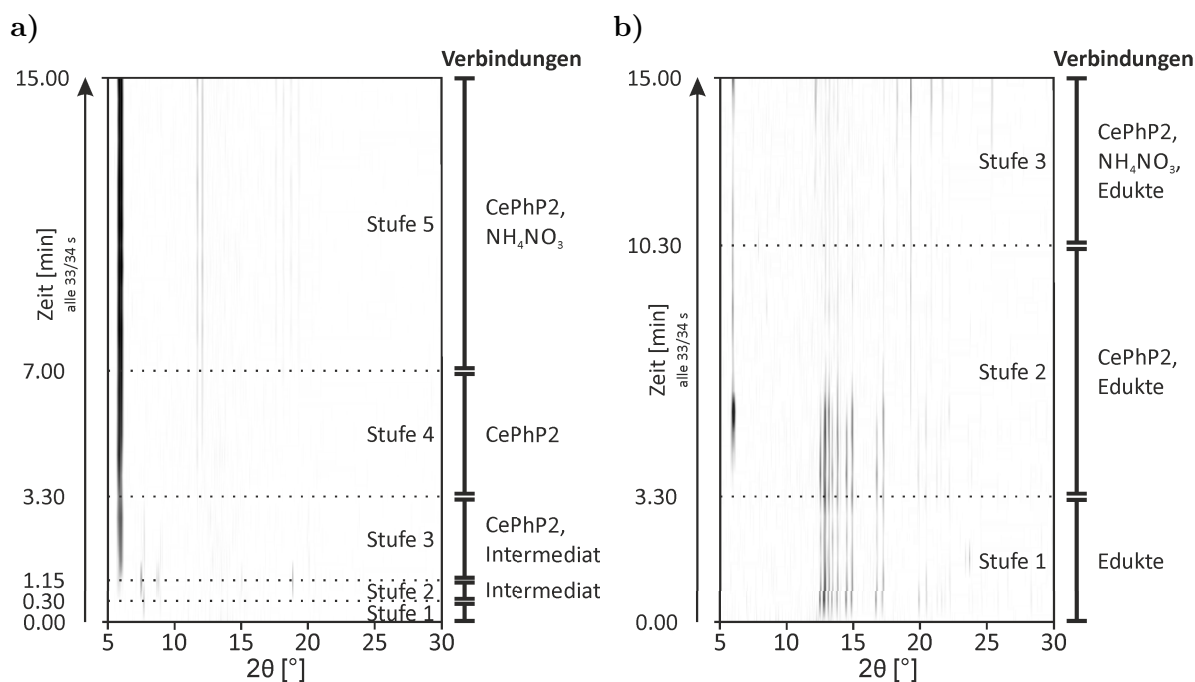


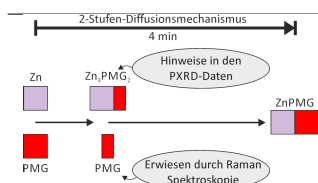
Abbildung 4.43: Pulverdiffraktogramme für die *in situ* Untersuchung der mechanochemischen Synthese von CePhP2: **a)** als LAG-Synthese mit Wasser bei 50 Hz und **b)** trocken bei 50 Hz.

können, ist nach diesen Ergebnissen ein Resultat des eingesetzten Wassers. Beide Edukte sind gut in Wasser löslich. Es ist demnach möglich, dass sie sich zumindest partiell gelöst haben und deshalb keine Reflexe mehr gesehen werden konnten. Der Einsatz von Wasser führt zudem zu einer deutlichen Beschleunigung der Reaktion. Da es sich bei CePhP2 um keine poröse Struktur handelt und auch kein Kristallwasser eingebaut wird, liegt die höhere Geschwindigkeit wahrscheinlich an der erhöhten Diffusionsrate, die bei LAG-Synthesen vorliegt (siehe Abschnitt 2.3). Das würde auch einen Diffusions-Mechanismus für diese Reaktion unter mechanochemischen Bedingungen implizieren. Weitere Hinweise sind der geradlinige Mechanismus. Die Reflexe des Produktes sind zuerst schwach und werden mit der Zeit intensiver, während gleichzeitig die Intensität der Reflexe des Intermediates sinkt. Die Reflexe des unbekannten Intermediates entsprechen den Reflexen, die bei anderen mechanochemischen Metallphenylphosphonat-Synthesen gefunden wurden. Eine ausführliche Diskussion über die Natur dieses Intermediates findet deshalb in Abschnitt 4.8 statt.

Die mechanochemische Synthese ist sehr schnell, jedoch noch deutlich langsamer als die Reaktion in Lösung. Bei der Fällungsreaktion konnten unbekannte Reflexe innerhalb der ersten Sekunde detektiert werden. Sie lagen jedoch an einer anderen Position als die Reflexe für das Intermediat bei der mechanochemischen Synthese. Ein Vergleich beider

Synthesarten ist deshalb schwierig. Es konnten jedoch zwei einfache Wege gefunden werden, das neuartige Cer(IV)-bis(phenylphosphonat) darzustellen.

4.6 Die Bildung von Zink-*N*-(phosphonomethyl)glycinaten



M. Wilke, A. Kabelitz, A. Zimathies, K. Rademann, F. Emmerling, *J. Mater. Sci.* **2017**, eingereicht.

Wesentliche Aspekte:

- Zink-*N*-(phosphonomethyl)glycinat Monohydrat konnte mechanochemisch hergestellt werden.
- Die Lösung aus den PXRD-Daten zeigt, dass es eine dreidimensionale, von Säulen getragene Struktur besitzt.
- Für die mechanochemische Reaktion wurde ein Diffusionsmechanismus gefunden.
- Es bildet sich ein unbekanntes Intermediat, höchstwahrscheinlich ein weiteres Metallphosphonat.

Durch Vermahlen von Zinkacetat Dihydrat und *N*-(Phosphonomethyl)glycin (PMG) im Verhältnis 1:1 in Anwesenheit von Wasser konnte Zink-*N*-(phosphonomethyl)glycinat Monohydrat $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZnPMGmH) erstmalig synthetisiert werden (Abbildung 4.44). Die Struktur wurde aus den PXRD-Daten gelöst. Eine zweite Verbindung entsteht, wenn das Verhältnis der Edukte 3:2 beträgt. Für diese Verbindung konnte die Struktur bislang nicht gelöst werden. Bei der Synthese von ZnPMGmH wird diese Verbindung als Intermediat gebildet, wie die *in situ* Untersuchungen zeigen.

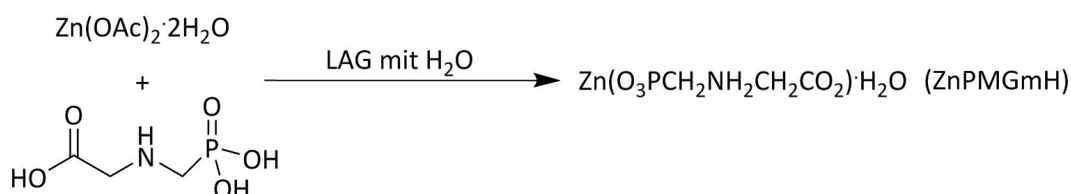


Abbildung 4.44: Schema für die Bildung von Zink-*N*-(phosphonomethyl)glycinat Monohydrat; OAc = ($^- \text{O}_2\text{CCH}_3$).

4.6.1 Synthese und Strukturlösung

Ein Vergleich des Pulverdiffraktogramms von ZnPMGmH mit den Pulverdiffraktogrammen der Edukte zeigt, dass die Verbindung rein hergestellt werden konnte (Abbildung A.21). Eine weitere Aufreinigung war nicht nötig. Die Gitterparameter für diese Verbindung wurden in DASH mit Hilfe des implementierten DICVOL Algorithmus indiziert.²³⁰ Zur Strukturlösung wurde die simulated annealing Routine in DASH genutzt. Der PMG-Ligand und Wasser wurden als starre Körper vorgegeben. Die finale Rietveld-Verfeinerung wurde in Topas (Version 5, Bruker AXS, Deutschland) durchgeführt (Abbildung 4.45). Die Kristalldaten und die Gütefaktoren für diese Struktur sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A.12 angegeben.

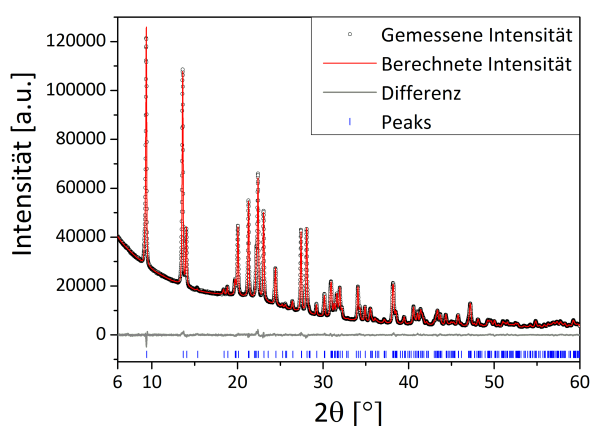


Abbildung 4.45: Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung unter Umgebungsbedingungen als Funktion des Beugungswinkels 2θ für ZnPMGmH. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise), der beste Rietveld-Fit des Profils (rote Linie), die Position der Reflexe (blaue Striche) und die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (graue Linie) sind dargestellt.

Tabelle 4.7: Kristalldaten und Gütefaktoren für die Strukturverfeinerung für Zink-*N*-(phosphonomethyl)glycinat Monohydrat $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZnPMGmH).

Summenformel	$\text{ZnC}_3\text{H}_8\text{O}_6\text{NP}$
Molmasse/ g mol^{-1}	250.48
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
$a/\text{\AA}$	9.76209(9)
$b/\text{\AA}$	8.94604(9)
$c/\text{\AA}$	9.17002(8)
$\beta/^\circ$	105.784(1)
$V/\text{\AA}^3$	770.64(1)
Z	4
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	2.159
R_{wp}	1.67
R_{Bragg}	1.06
GOF	1.48

4.6.2 Strukturbeschreibung

Das Zn^{2+} -Ion wird von vier Sauerstoffatomen in einem verzerrten Tetraeder koordiniert. Die Sauerstoffatome stammen von vier verschiedenen PMG-Liganden (Abbildung 4.46a). Drei Liganden koordinieren über die Phosphono-Gruppe und einer über die Carboxylgruppe an das Zentralion. Die Zn-O-Bindungen reichen von 1.891(6) Å bis 2.015(6) Å. Die O-Zn-O Winkel liegen zwischen 103.7(2)° und 119.0(2)°. Jede Phosphono-Gruppe koordiniert mit allen drei Sauerstoffatomen zu jeweils einem anderen Zn^{2+} -Ion. Die P-O-

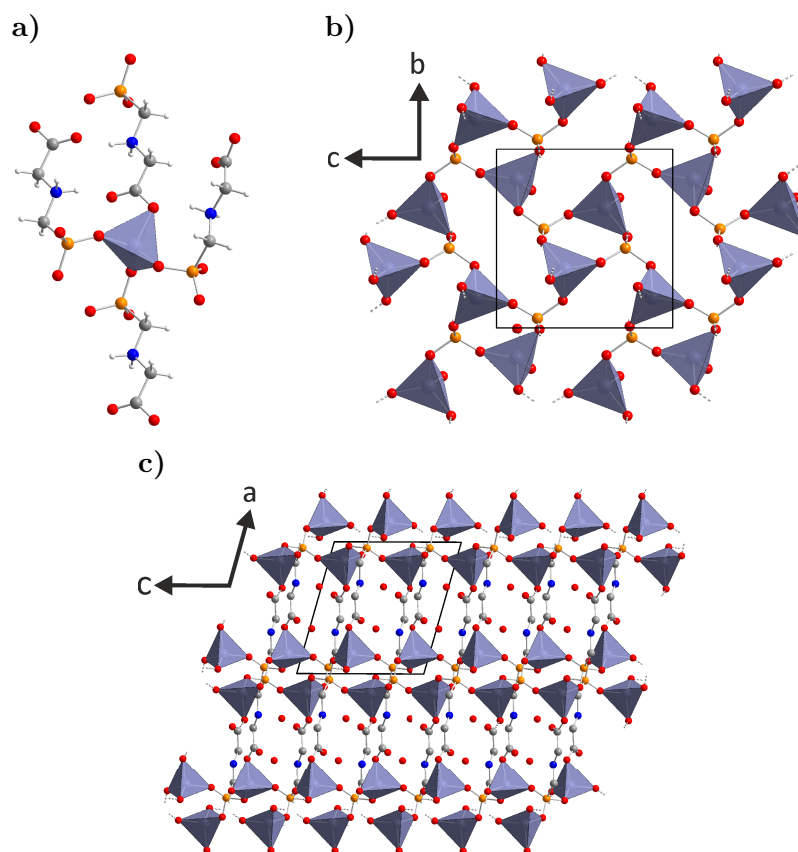


Abbildung 4.46: Struktur von ZnPMGmH. **a)** Koordinationsumgebung des Zn^{2+} -Ions. **b)** Struktur der aus ZnO_4 -Tetraedern und den Phosphono-Gruppen gebildeten Schicht, gezeigt entlang der a-Achse. **c)** Von Säulen getragene Struktur des Gerüsts, gezeigt entlang der b-Achse. Für die Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Lila: Zink, rot: Sauerstoff, orange: Phosphor, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

Bindungslängen reichen von 1.488(6) Å bis 1.565(6) Å. Die Carboxyl-Gruppe des PMG-Liganden koordiniert mit einem Sauerstoffatom an ein Zn^{2+} -Ion ($d_{\text{C3-O5}} = 1.30(1)$ Å). Das zweite, doppelt gebundene Sauerstoffatom ist nicht an der Koordination beteiligt ($d_{\text{C3-O4}} = 1.20(1)$ Å). Das Stickstoffatom ist protoniert und der PMG-Ligand liegt als Zwitter-Ion $^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-\text{PO}_3^{2-}$ vor. Die ZnO_4 -Tetraeder sind über die Phosphono-Gruppen miteinander verbunden, was zur Ausbildung einer Schichtstruktur führt (Abbildung 4.46b). Diese Schichten sind kovalent über das Glycin-Rückgrat miteinander verbunden. Es entsteht eine dreidimensionale von Säulen getragene Struktur (Abbildung 4.46c). Ein solches Strukturmotiv ist üblich für Metallphosphonate, bei denen der organische Rest eine Gruppe besitzt, die ebenfalls koordinieren kann (siehe Abschnitt 2.2.1). Das Wasser-Molekül befindet sich zwischen den Glycin-Rückgraten und ist nicht am Gerüst beteiligt. Die Wasser-Moleküle bilden zwei moderate Wasser-

stoffbrückenbindungen aus, eine zum Stickstoffatom ($d_{\text{O6-N1}} = 2.96(1) \text{ \AA}$) und eine zu einem Sauerstoffatom des Tetraeders ($d_{\text{O6-O3}} = 2.75(8) \text{ \AA}$). Eine dritte moderate Wasserstoffbrückenbindung ist zwischen dem Stickstoffatom und dem nicht koordinierenden Sauerstoffatom der Carboxylgruppe ausgebildet ($d_{\text{N1-O4}} = 2.9(1) \text{ \AA}$).

4.6.3 Mechanistische Studien

Die Synthese von ZnPMGmH wurde *in situ* mittels Synchrotron-PXRD und Raman-Spektroskopie untersucht (Abbildung 4.47). Die Durchführung folgte der Laborsynthese (Abschnitt 3.2.4), außer dass ein PMMA-Mahlbecher benutzt wurde. Die Zeit bei $t = 0 \text{ s}$ im 2D-Plot der Pulverdiffraktogramme repräsentiert die Reaktionsmischung vor dem Mahlen und vor der Zugabe von Wasser (Stufe 1). Es können die Reflexe von PMG detektiert werden (z. B. 10.6° , 14.5° , 18.8° , 21.6° etc.). 30 Sekunden nach dem Start des Mahlvorgangs sind Reflexe einer unbekannten Verbindung zu sehen (7.3° , 13.4° , 14.4° , 17.3° , Beginn Stufe 2). Zu diesem Zeitpunkt sind die Reflexe für PMG schon sehr schwach. Nach drei Minuten sind keine Reflexe für die Edukte mehr detektierbar (Beginn Stufe 3). Nach 3.30 min können für 30 Sekunden Reflexe des Intermediates und des Produktes nebeneinander detektiert werden (Stufe 4). Anschließend treten nur Reflexe für das Produkt auf (Stufe 5). Die Reaktion ist nach vier Minuten abgeschlossen. Zinkacetat Dihydrat konnte nicht detektiert werden. Bei der ersten Messung war

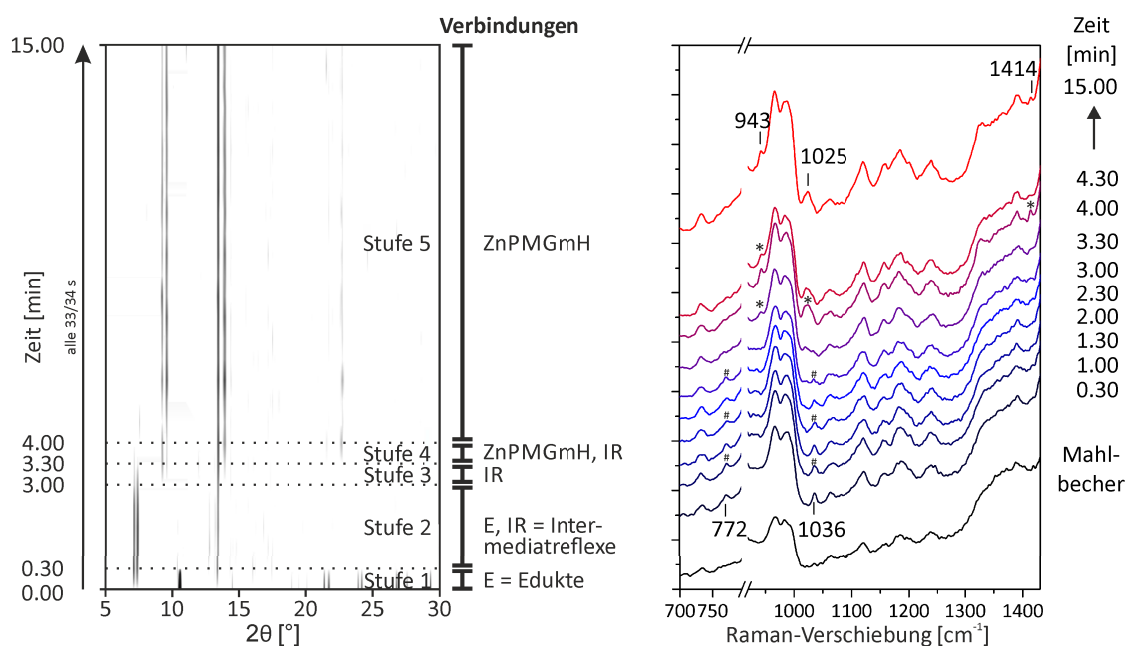


Abbildung 4.47: 2D-Plot der Synchrotron-PXRD Daten sowie Raman-Spektren für die *in situ* Untersuchung der Synthese von ZnPMGmH; # = Banden von PMG, * = Banden von ZnPMGmH.

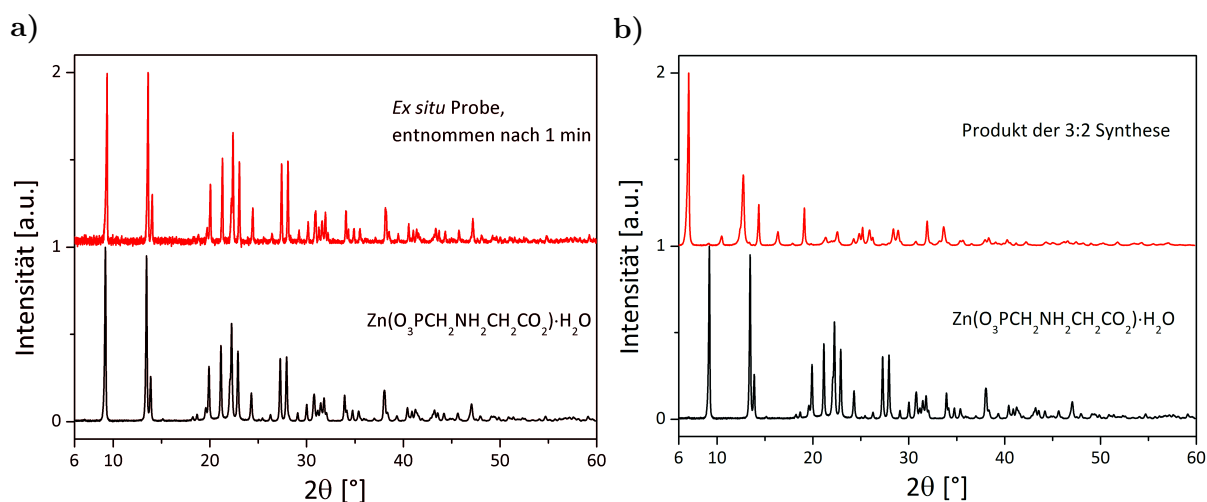


Abbildung 4.48: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von ZnPMGmH (schwarz) mit **a)** dem Pulverdiffraktogramm der Probe, entnommen nach 1 min Reaktionszeit und **b)** dem Pulverdiffraktogramm für das Produkt der mechanochemischen Umsetzung von Zinkacetat Dihydrat und PMG im Verhältnis 3:2 in Anwesenheit von Wasser.

vermutlich nicht genug Material dieser Verbindung im Strahl. Später wurde Wasser zugegeben, worin beide Edukte löslich sind. Dies kann ein Grund sein, warum ein Edukt gar nicht und das andere nur noch sehr schwach detektiert werden konnte. Der gleiche Effekt wurde bei der LAG-Synthese von Cer(IV)-bis(phenylphosphonat) beobachtet (Abschnitt 4.5). Bei den Raman-Spektren zeigt das unterste Spektrum die Banden für den leeren PMMA-Mahlbecher. Nach 30 Sekunden können bei 772 cm^{-1} und 1036 cm^{-1} Banden für PMG detektiert werden. Diese Banden bleiben bis zu einer Reaktionszeit von 3.30 min. Nach vier Minuten können erstmalig Banden für das Produkt detektiert werden (943 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} und 1414 cm^{-1}). Danach treten keine Änderungen in der Lage der Banden mehr auf. Zum Vergleich sind in Abbildung A.22 die Raman-Spektren für alle beschriebenen Verbindungen gezeigt. In den Raman-Spektren ist die Anwesenheit von PMG länger und deutlicher zu sehen als in den PXRD-Daten. Das Intermediat kann nur mittels Synchrotron-PXRD detektiert werden.

Um das Intermediat zu identifizieren wurde die Reaktion erneut im PMMA-Mahlbecher durchgeführt und nach einer Minute gestoppt. Das anschließend aufgenommene Pulverdiffraktogramm ist jedoch identisch mit dem Pulverdiffraktogramm von ZnPMGmH (Abbildung 4.48a). Die Reaktion ist demnach selbst fortpflanzend nach einer kurzen mechanochemischen Aktivierung. Um das Intermediat dennoch herzustellen, wurden mechanochemische Reaktionen mit verschiedenen Eduktverhältnissen durchgeführt. Die Reaktion mit einem Verhältnis von Zinkacetat Dihydrat und PMG im Verhältnis 3:2 als LAG-Synthese mit Wasser führte zur Bildung eines neuen Produktes. Abbildung 4.48b

zeigt das Pulverdiffraktogramm dieses Produktes im Vergleich mit dem Pulverdiffraktogramm von ZnPMGmH. Es sind keine Reflexe für die Edukte mehr vorhanden, aber Reflexe für ZnPMGmH, jedoch mit sehr geringer Intensität. Die Reflexe des neuen Produktes weisen eine hohe Übereinstimmung mit den Reflexen des Intermediates auf. Dies gilt im besonderen für den ersten Reflex bei 7.1° , der den Schichtabstand in Metallphosphonaten anzeigt. Geringfügige Verschiebungen können aus dem *in situ* Aufbau resultieren. Je nach Position des Pulvers an der Becherwand entstehen Doppelreflexe oder ihre Lage verschiebt sich. Das neue Produkt weist zudem nur geringe Raman-Aktivität auf (Abbildung A.22). Das würde zu dem Ergebnis passen, dass das Intermediat in den Raman-Spektren nicht detektiert werden konnte.

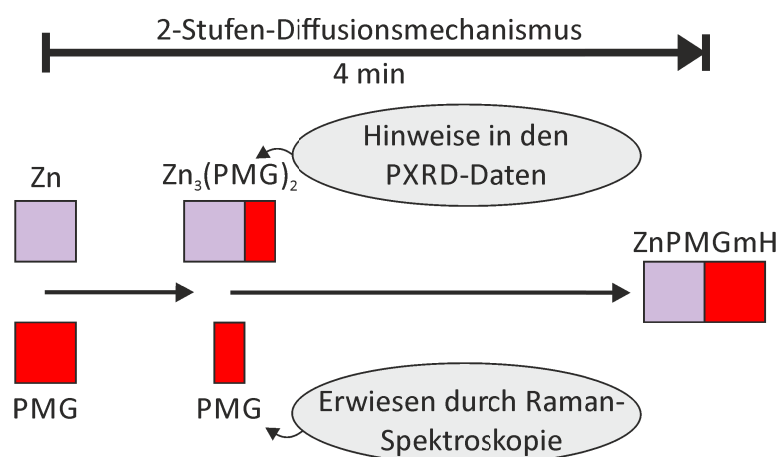
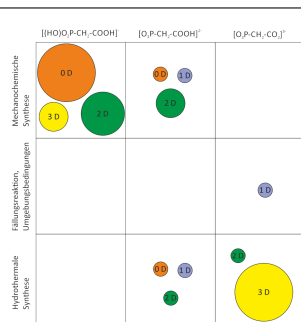


Abbildung 4.49: Schematische Darstellung des Bildungsmechanismus für ZnPMGmH.

Die Synthese von ZnPMGmH lässt sich als Säure-Base-Reaktion beschreiben, bei der PMG das Acetat-Ion protoniert und an das Zn^{2+} -Ion koordiniert. Als Nebenprodukte werden Essigsäure und Wasser frei gesetzt. Zusätzlich wurde Wasser zugegeben. Der geradlinige Reaktionsverlauf, der bei der *in situ* Untersuchung gefunden wurde, sowie die Tatsache, dass die Reaktion nach kurzer Aktivierung selbst fortpflanzend abläuft, lässt auf einen Diffusionsmechanismus schließen, wie er auch für die Metallphenylphosphonate beobachtet wurde. Die Reaktionszeit beträgt vier Minuten, übereinstimmend in den PXRD- und Raman-Spektroskopie-Daten. Ein möglicher Mechanismus für die mechanochemische Darstellung von ZnPMGmH ist in Abbildung 4.49 gezeigt. Aus den Daten der Raman-Spektroskopie wird eindeutig, dass PMG noch bis zu einer Reaktionszeit von 3.30 min vorliegt. Das gefundene Intermediat sollte demnach einen höheren Anteil an Zink haben. Die synthetisierte Verbindung hat vermutlich eine Zusammensetzung von $\text{Zn}_3(\text{PMG})_2$. Zudem gibt es eine hohe Übereinstimmung in den Reflexlagen für dieses Produkt und für das Intermediat. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich ein möglicher 2-Stufen-Mechanismus: Nach 30 Sekunden bildet sich das Intermediat mit der Zusam-

mensetzung $\text{Zn}_3(\text{PMG})_2$ und reagiert anschließend mit dem noch vorhandenen PMG zu ZnPMGmH weiter.

4.7 Die Bildung von Metallcarboxymethylphosphonaten



Wesentliche Aspekte:

- Zwölf neue und einige bekannte Verbindungen konnten mechanochemisch, aus Lösung bei Raumtemperatur und hydrothermal hergestellt werden.
- Die Strukturen wurden mittels PXRD und Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt.
- Es zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Reaktionstypen bezüglich der gebildeten Verbindungen und Strukturen.
- Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Art des eingebauten Liganden und der Struktur der Verbindung gefunden werden.

Für die Darstellung von Metallcarboxymethylphosphonaten wurden umfassende Versuche unternommen, konzentriert auf die Bereiche Mechanochemie, Fällungsreaktion bei Normaldruck und hydrothermale Synthese. Untersucht wurden die Synthese für divalente Metalle, $M(\text{II}) = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn und Cd}$. Bei allen untersuchten Reaktionen wurde das entsprechende Metallacetat mit Phosphonoessigsäure (phosphonoacetic acid, PAA) umgesetzt. Dabei konnten Verbindungen aller Dimensionalitäten (0D-3D) dargestellt werden. Neben der Darstellung bekannter Strukturen gelang die Synthese und Strukturaufklärung zwölf neuer, teilweise isomorpher Verbindungen:

- Metall(II)-carboxymethylphosphonat Monohydrat
 $\text{M}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
 (M = Mn: MnPAAmH, Zn: ZnPAAmH, Cd: CdPAAmH)
- Kupfer(II)-carboxymethylphosphonat Dihydrat
 $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 (CuPAAAdH)

- Metall(II)-bis(carboxymethylphosphonat) Dihydrat
 $M((\text{HO})\text{O}_2\text{PCH}_2\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
(M = Mn: MnPAA2dH, Zn: ZnPAA2dH, Cd: CdPAA2dH)
- α - und β -Cadmiumbis(carboxymethylphosphonat)
 $\text{Cd}((\text{HO})\text{O}_2\text{PCH}_2\text{COOH})_2$
(CdPAA2)
- Hexaaquakupfer(II)-diaquadi(carboxymethylphosphonato)cuprat(II) Dihydrat
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
([Cu2PAA3])
- Tricobalt(II)-bis(carboxymethylphosphonat) Dihydrat
 $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
(Co3PAA2dH)
- Hexacadmiumtetrakis(carboxymethylphosphonat)
 $\text{Cd}_6(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_4$
(Cd6PAA4)

4.7.1 Synthese und Strukturlösung

Die Synthesen zur Herstellung der Metallcarboxymethylphosphonate wurden im Detail in Abschnitt 3.2.5 beschrieben.

Bei den mechanochemischen Reaktionen wurden für alle sechs Metalle die Umsetzung des jeweiligen Metallacetats mit Phosphonoessigsäure in den Verhältnissen 3:2, 1:1 und 1:2 geprüft. Dabei wurden den Reaktionen verschiedene Lösungsmittel zugegeben.

Für die Fällungsreaktionen bei Normaldruck wurden jeweils das entsprechende Metallacetat und Phosphonoessigsäure gelöst. Anschließend wurden die Lösungen zusammen gegeben und gerührt. Konnte keine Fällung beobachtet werden, wurde schrittweise die Temperatur bis zu einem Maximum von 100 °C erhöht.

Für die hydrothermalen Reaktionen wurde der, in Abschnitt 3.2.2 beschriebene, Multiklav verwendet. Dieser besitzt 24 Reaktionskammern aus PTFE mit einem Volumen von 2 mL, angeordnet in vier Zeilen und sechs Spalten. In jede Spalte wurde ein anderes Metallacetat verwendet. In jeder Zeile wurden die Reaktionsbedingungen geändert (Abbildung 4.50). In der ersten Reihe wurden wässrige Lösungen der Edukte benutzt. In der zweiten Zeile wurde verdünnte Salzsäure (0.05 mol L⁻¹) als Lösungsmittel eingesetzt. In der dritten Zeile wurde höher konzentrierte Salzsäure (0.5 mol L⁻¹) verwendet. Zusätzlich wurden 17 mg Harnstoff zur Reaktionslösung gegeben. Unter solchen Bedingungen erhöht sich der pH-Wert allmählich, da der Harnstoff mit der Salzsäure zu Ammoniak

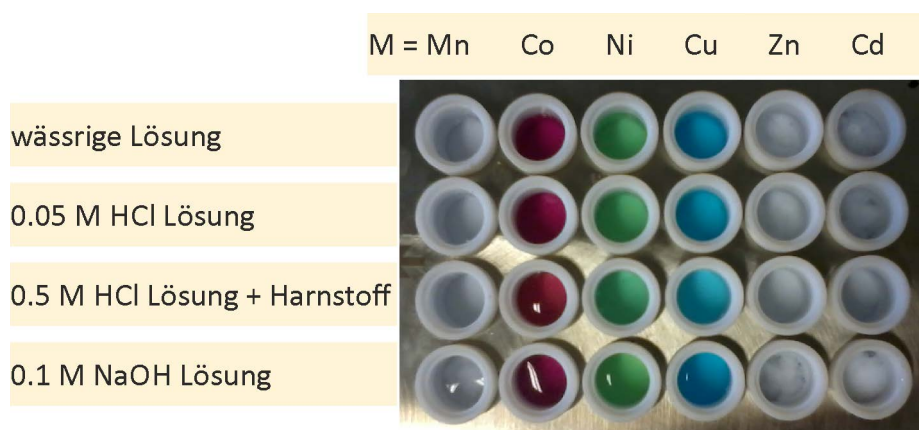


Abbildung 4.50: Synthesebedingungen bei der hydrothermalen Synthese von Metallphosphonaten aus einem Metallacetat und Phosphonoessigsäure im Multiklav, unterteilt in Zeilen (Änderung des pH-Werts) und Spalten (Änderung des Metalls).

reagiert.²⁰³ In der vierten Zeile wurde Natriumhydroxid-Lösung (0.1 mol L^{-1}) verwendet. In allen Fällen wurden das entsprechende Metallacetat und Phosphonoessigsäure getrennt voneinander in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst. Die Konzentration betrug stets 0.35 mol L^{-1} . $500 \mu\text{L}$ der Phosphonoessigsäure-Lösung wurden in die Reaktionskammern gefüllt und anschließend $500 \mu\text{L}$ der zugehörigen Metallacetat-Lösung zugegeben. Bei den Reaktionen der dritten Zeile wurde der Harnstoff nach dem Mischen der Edukt-Lösungen zugegeben. Der Multiklav wurde in einem Muffelofen für drei Tage auf 150°C erhitzt. Anschließend wurde der Multiklav langsam auf Raumtemperatur gekühlt. Gebildete Niederschläge wurden durch Filtration separiert.

Die Struktur von MnPAAmH wurde mittels Einkristallstrukturanalyse gelöst. Ein hellrosafarbener Kristall wurde bei 293 K gemessen. Die Datenreduktion wurde mittels der Programme Bruker AXS Saint und SADABS durchgeführt. Die Struktur wurde durch direkte Methoden ermittelt und mit der Methode der kleinsten Quadrate in SHELX verfeinert.^{247,248} Für alle Atome außer Wasserstoff wurden die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter verfeinert. Für die Wasserstoffatome wurden die thermischen Parameter isotrop als 1.2-faches der Werte für das protontragende Atom behandelt.

Alle anderen Strukturen wurden aus den PXRD-Daten gelöst. Wenn die simulated annealing Methode benutzt wurde, wurde der PAA-Ligand und eventuelle Wasser-Moleküle als starre Körper vorgegeben. Für CdPAAmH wurden die Gitterparameter mittels des N-TREOR Algorithmus in EXPO2014 indiziert.²⁴² Die Struktur wurde mit der simulated annealing Methode in DASH gelöst.²³⁰ Die Gitterparameter für ZnPAAmH und CuPAAdH wurden mittels des LSI-Index Algorithmus in Topas (Version 5, Bruker AXS, Deutschland) indiziert.¹⁸² Die Strukturen wurden mittels des gleichen Verfahrens wie für CdPAAmH beschrieben gelöst. Die Gitterparameter für die isomorphen Verbindungen

MPAA2dH (M = Mn, Zn und Cd) wurden mit Hilfe des DICVOL Algorithmus in DASH indiziert. Bei der Durchführung der simulated annealing Methode wurde das entsprechende Metallatom auf die Wyckoff-Position 4c (0.25/0.25/0) festgelegt (Raumgruppe C2/c). Die Strukturen von α - und β -CdPAA2dH wurden in DASH gelöst, mit dem dort implementierten DICVOL-Algorithmus und der simulated annealing Methode. Die Gitterparameter für [Cu3PAA2], Co3PAA2dH und Cd6PAA4 wurden mittels des LSI-Index Algorithmus in Topas (Version 5, Bruker AXS, Deutschland) indiziert. Die Strukturen von [Cu3PAA2] und Cd6PAA4 wurden *ab initio* in EXPO2014 gelöst. Es wurden die Standardprozedur und der RBM Algorithmus genutzt. Für die Rietveld-Verfeinerungen wurde Cu1 in [Cu3PAA2] auf die Wyckoff-Position 1a (0/0/0) festgelegt (Raumgruppe: $P\bar{1}$) und Cd3 sowie Cd4 in Cd6PAA4 wurden jeweils auf die Wyckoff-Positionen 1a (0/0/0) und 1b (1/0/0.5) festgelegt (Raumgruppe $P\bar{1}$). Die Struktur von Co3PAA2dH wurde durch kombinierte simulated annealing Prozesse in DASH und EXPO2014 gelöst.

MnPAAmH konnte zusätzlich auch mechanochemisch auf die gleiche Weise wie ZnPAAmH und CdPAAmH hergestellt werden. Abbildung A.23a zeigt einen Vergleich der Pulverdiffraktogramme beider Produkte, hydrothermal und mechanochemisch synthetisiert, mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm für diese Struktur. Für alle anderen neuen Verbindungen sind in den Abbildungen A.23 bis A.28 die Rietveld-Verfeinerungen gezeigt. Für die mechanochemisch synthetisierten Verbindungen MPAAmH (M = Mn, Zn, Cd), CuPAAdH, MPAA2dH (M = Mn, Zn, Cd) sowie α - und β -CdPAA2 sind darüber hinaus an gleicher Stelle Vergleiche der Pulverdiffraktogramme der Produkte mit denen der Edukte gezeigt. Bei allen Reaktionen hat eine vollständige Umsetzung stattgefunden. In den Pulverdiffraktogrammen der isomorphen Metallbis(phosphonate) MPAA2dH (M = Mn, Zn, Cd) sind jeweils schwache Reflexe für die entsprechenden Metallmono(phosphonate) MPAAmH (M = Mn, Zn, Cd) zu erkennen, welche sich als Nebenprodukt gebildet haben. Wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben, ist es nicht möglich α - und β -CdPAA2 rein zu erhalten. Es liegen stets Reflexe des jeweils anderen Produktes vor. Die für die Strukturlösung verwendeten Produkte wurden durch Variationen der Synthesebedingungen erhalten. Es liegt jeweils eines der beiden Polymorphe als Hauptprodukt vor. Durch einen Vergleich beider Phasen gelang die Indizierung und Strukturlösung für beide Verbindungen. Im Pulverdiffraktogramm von β -CdPAA2 zeigt zudem ein Reflex bei 8.1° die Anwesenheit von CdPAAmH an. Bei allen Verbindungen wurde die Position der aciden Wasserstoffatome, sofern vorhanden, über den Koordinationsmodus der Sauerstoffatome, die Bindungslängen und die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Ihre Positionen wurden nicht verfeinert. Tabelle 4.8 führt für alle neuen Verbindungen die Kristalldaten und Gütefaktoren der Strukturverfeinerung auf. In den Tabellen A.13 bis A.24 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

Tabelle 4.8: Kristalldaten und Gütefaktoren für die Strukturverfeinerung für die neuartigen Metallocarboxymethylphosphonate.

	MnPAAmH	ZnPAAmH	CdPAAmH	CuPAAdH	MnPAAdH	ZnPAAdH
Summenformel	MnC ₂ H ₅ O ₆ P	ZnC ₂ H ₅ O ₆ P	CdC ₂ H ₅ O ₆ P	CuC ₂ H ₄ O ₇ P	MnC ₄ H ₁₂ O ₁₂ P ₂	ZnC ₄ H ₁₂ O ₁₂ P ₂
Molmasse/g mol ⁻¹	210.97	221.41	268.44	237.59	369.01	379.46
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁	P1	P2 ₁	C2/c	C2/c	C2/c
a/Å	5.8180(4)	8.01906(4)	10.9865(2)	16.2094(1)	16.6229(2)	16.5132(3)
b/Å	4.8879(3)	7.67490(5)	5.00136(6)	6.23505(5)	7.86048(9)	7.7601(2)
c/Å	10.9508(7)	5.30194(3)	5.96475(8)	15.0328(1)	9.3404(1)	9.1318(2)
α/°	90	83.7232(4)	90	90	90	90
β/°	101.807(1)	104.9544(6)	101.8374(4)	123.0324(6)	101.944(4)	100.648(2)
γ/°	90	91.4147(5)	90	90	90	90
V/Å ³	304.83(3)	313.367(3)	320.777(8)	1273.73(2)	1194.03(3)	1150.03(4)
Z	2	2	2	8	4	4
D _{calc} /g cm ⁻³	2.276	2.347	2.779	2.478	2.053	2.192
R _{wp}		1.79	2.79	2.44	2.13	10.50
R _{Bragg}		1.02	2.49	2.20	1.01	4.00
GOF		1.66	2.72	2.29	1.79	5.49
GOF für F ²	1.067					
R [I>2σ(I)]	0.0599					
wR (alle Daten)	0.1559					
	CdPAA2dH	α-CdPAA2	β-CdPAA2	[Cu3PAA2]	Co3PAA4	Cd6PAA4
Summenformel	CdC ₄ H ₁₂ O ₁₂ P ₂	CdC ₄ H ₈ O ₁₀ P ₂	CdC ₄ H ₈ O ₁₀ P ₂	Cu ₃ C ₄ H ₂₄ O ₂₀ P ₂	Co ₃ C ₄ H ₈ O ₁₂ P ₂	Cd ₆ C ₈ H ₈ O ₂₀ P ₄
Molmasse/g mol ⁻¹	426.49	390.46	390.46	644.82	486.75	1222.49
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁	P1	P1	P2 ₁ / ^a	P1
a/Å	16.7719(3)	9.6746(3)	9.8478(1)	10.82750(5)	18.4472(3)	9.55914(2)
b/Å	7.98215(5)	8.2152(3)	8.2228(1)	7.99303(4)	8.1365(1)	8.28038(2)
c/Å	9.47932(7)	6.9761(2)	7.00364(9)	6.07502(3)	8.2504(2)	6.94285(1)
α/°	90	90	91.494(1)	109.7838(4)	90	101.0212(2)
β/°	102.8675(8)	109.586(3)	112.312(1)	105.7046(4)	106.2979(14)	97.5569(2)
γ/°	0	90	988.385(1)	95.0418(4)	90	106.2284(2)
V/Å ³	1237.185(2)	522.37(3)	524.39(1)	466.815(4)	1188.59(4)	507.851(2)
Z	4	2	2	1	4	1
D _{calc} /g cm ⁻³	2.083	2.482	2.473	2.294	2.721	3.997
R _{wp}	3.09	6.83	16.34	1.99	6.81	3.13
R _{Bragg}	4.25	3.11	6.55	1.24	4.41	2.20
GOF	2.39	4.62	5.93	2.75	2.87	1.08

4.7.2 Strukturbeschreibung

Struktur von MPAAmH (M = Mn, Cd)

Die Verbindungen MnPAAmH und CdPAAmH sind isomorph. In Abbildung 4.51 ist die Struktur von CdPAAmH als Beispiel gezeigt. Es handelt sich um ein übliches Strukturmotiv für Metallphosphonate. Das Zentralatom ist von sechs Sauerstoffatomen in einem gestörten Oktaeder koordiniert ($d_{\text{Mn-O}} = 2.115(3)\text{\AA}$ - $2.307(3)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Mn-O}} = 64.5(1)^\circ$ - $105.0(1)^\circ$, $d_{\text{Cd-O}} = 2.188(6)\text{\AA}$ - $2.380(7)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Cd-O}} = 64.2(2)^\circ$ - $103.6(2)^\circ$). Die Sauerstoffatome stammen von vier verschiedenen PAA-Liganden und einem Wasser-Molekül. Die Oktaeder sind über ihre Ecken miteinander verknüpft und bilden einen anorganische Schicht aus. Die Essigsäure-Reste der PAA-Liganden ragen in den Schichtzwischenraum. Alle Sauerstoffatome der Phosphono-Gruppe sind in die Koordination involviert. Die Carboxyl-Gruppe hingegen koordiniert nicht. Sie besitzt eine lange C-O-Bindung (MnPAAmH: $1.317(7)\text{\AA}$, CdPAAmH: $1.291(5)\text{\AA}$). Deshalb ist dieses Sauerstoffatom (O4) höchstwahrscheinlich der Protonenträger. Die Schichten sind über moderate Wasserstoffbrückenbindungen, ausgebildet zwischen den Carboxyl-Gruppen verschiedener Schichten, miteinander verbunden (MnPAAmH: $d_{\text{O4-O5}} = 2.693(8)\text{\AA}$, CdPAAmH: $d_{\text{O4-O5}} = 2.72(1)\text{\AA}$).

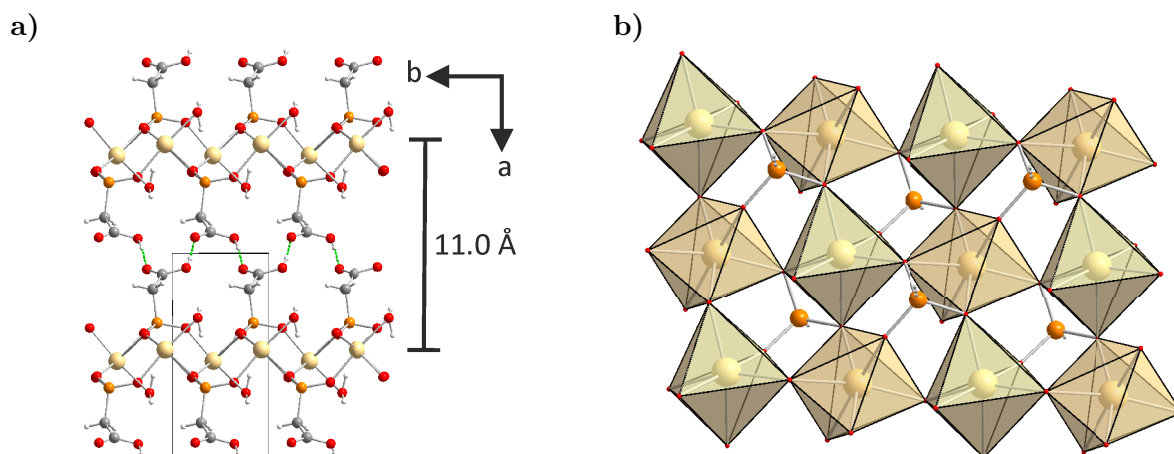


Abbildung 4.51: a) Struktur von CdPAAmH entlang der c-Achse. b) Ausbildung der anorganischen Schicht durch die Verknüpfung der CdO_6 -Oktaeder. Gelb: Cadmium, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff, grün gestrichelte Linien: Wasserstoffbrückenbindungen.

Struktur von ZnPAAmH

ZnPAAmH besitzt die gleiche Zusammensetzung wie MnPAAmH und CdPAAmH. Die Unterschiede in den Strukturen basieren auf der anderen Koordinationsumgebung des Zentralatoms (Abbildung 4.52). Das Zn^{2+} -Ion wird von vier Sauerstoffatomen in einem verzerrtem Tetraeder koordiniert ($d_{\text{Zn-O}} = 1.880(4)\text{\AA}$ - $2.008(4)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Zn-O}} = 97.6(2)^\circ$ - $122.8(1)^\circ$). Die Phosphono-Gruppe des Liganden koordiniert mit allen drei Sauerstoffatomen zu jeweils einem anderen Zn^{2+} -Ion. Die Koordination am Metall wird durch ein Wasser-Molekül komplettiert. Die Tetraeder sind nur über die Phosphono-Gruppen miteinander verbunden. Daraus ergibt sich eine Doppelkettenstruktur. Die Ketten sind dreidimensional durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Die nicht koordinierenden Carboxyl-Gruppe, an welcher das Proton lokalisiert ist, bildet zwei moderate Wasserstoffbrückenbindungen aus: (i) Zu dem Wasser-Molekül ($d_{\text{O}_5\text{-O}_6} = 2.669(5)\text{\AA}$) und (ii) zu der Phosphono-Gruppe einer benachbarten Kette ($d_{\text{O}_4\text{-O}_6} = 2.647(5)\text{\AA}$). Das Wasser-Molekül ist darüber hinaus in eine zweite Bindung zu einem Sauerstoffatom der Phosphono-Gruppe einer benachbarten Kette involviert ($d_{\text{O}_2\text{-O}_6} = 2.743(5)\text{\AA}$).

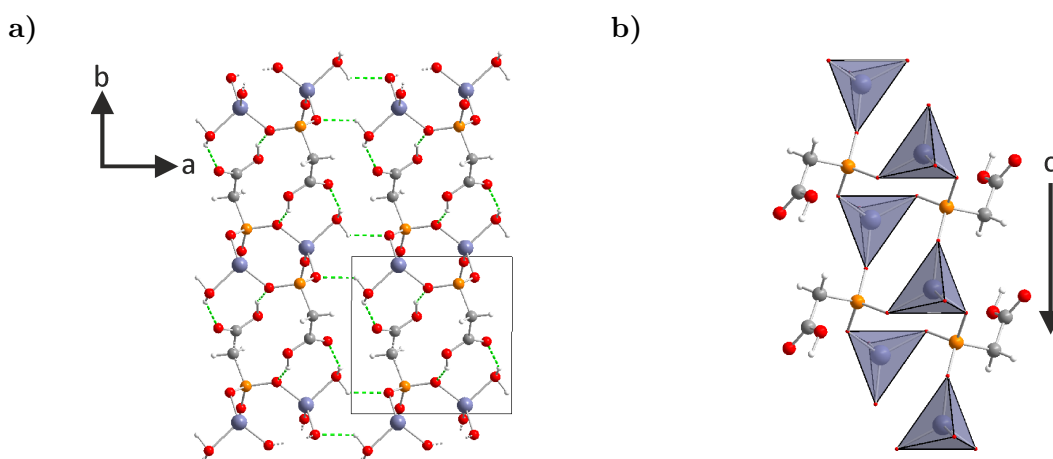


Abbildung 4.52: a) Struktur von ZnPAAmH entlang der c-Achse. b) Struktur der eindimensionalen Doppelkette. Lila: Zink, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff, grün gestrichelte Linien: Wasserstoffbrückenbindungen.

Struktur von CuPAAdH

Die Struktur von CuPAAdH ist in Abbildung 4.53 gezeigt. Das Cu^{2+} -Ion wird durch fünf Sauerstoffatome in einer tetragonalen Pyramide koordiniert ($d_{\text{Cu-O}} = 1.930(2)\text{\AA}$ - $2.253(2)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Cu-O}} = 88.97(8)^\circ$ - $98.39(7)^\circ$). Zwei CuO_5 -Pyramiden teilen sich zwei PAA-Liganden. Der PAA-Ligand bindet zweizählig an ein Cu^{2+} -Ion, mit je einem Sauerstoffatom der Phosphono-Gruppe und der Carboxyl-Gruppe. Mit einem weiteren Sauerstoff-

fatom der Phosphono-Gruppe koordiniert er dann an das zweite Cu^{2+} -Ion. Je ein Sauerstoffatom der Carboxyl-Gruppe (O4) und der Phosphono-Gruppe (O1) sind nicht an der Koordination beteiligt. Die Koordinationsumgebung am jeweiligen Zentralatom wird durch zwei Wasser-Moleküle komplettiert. Daraus ergibt sich das dinukleare molekulare Strukturmotiv: $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$. Erst über moderate Wasserstoffbrückenbindungen sind diese Einheiten miteinander in allen Richtungen verbunden ($d_{\text{O4-O7}} = 2.614(2)\text{\AA}$, $d_{\text{O1-O4}} = 2.581(3)\text{\AA}$, $d_{\text{O1-O6}} = 2.807(3)\text{\AA}$). Aus den Positionen der Wasserstoffbrückenbindungen ergibt sich O4 als der wahrscheinlichste Träger des Protons.

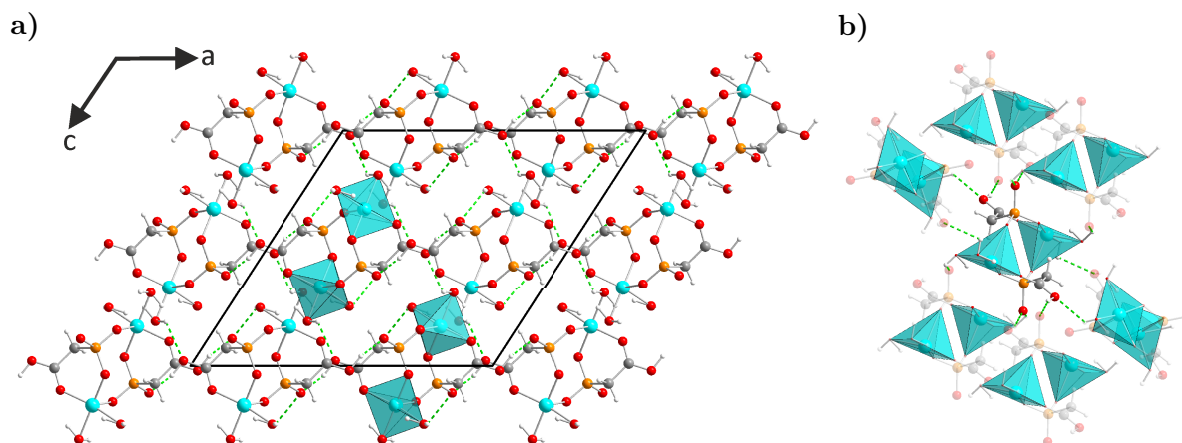


Abbildung 4.53: a) Struktur von CuPAA2dH entlang der b-Achse. b) Struktur der dinuklearen, molekularen Metallphosphonat-Einheiten und ihre Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen. Türkis: Kupfer, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff, grün gestrichelte Linien: Wasserstoffbrückenbindungen.

Struktur von MPAA2dH (M = Mn, Zn, Cd)

MnPAA2dH, ZnPAA2dH und CdPAA2dH sind isomorphe Metallbis(phosphonate), bei denen der PAA-Ligand zweifach protoniert vorliegt. Exemplarisch ist die Struktur von MnPAA2dH in Abbildung 4.54 gezeigt. Das Zentralatom wird von sechs Sauerstoffatomen in einem Oktaeder koordiniert. Die Sauerstoffatome stammen von vier PAA-Liganden. Da das Zentralatom auf einer speziellen Position mit halber Besetzung liegt, existiert nur eine Art von PAA-Ligand. Zwei PAA-Liganden koordinieren zweizählig, jeweils mit einem Sauerstoffatom der Carboxyl-Gruppe und einem Sauerstoffatom der Phosphono-Gruppe. Die anderen zwei PAA-Liganden koordinieren mit nur einem Sauerstoffatom der Phosphono-Gruppe an das selbe Zentralatom. Die resultierenden Oktaeder sind nur wenig verzerrt ($d_{\text{Mn-O}} = 2.172(9)\text{\AA}$ - $2.21(1)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Mn-O}} = 86.8(4)^\circ$ - $93.2(4)^\circ$, $d_{\text{Zn-O}} = 2.060(6)\text{\AA}$ - $2.143(5)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Zn-O}} = 88.3(2)^\circ$ - $91.7(2)^\circ$, $d_{\text{Cd-O}} = 2.284(7)\text{\AA}$ - $2.326(7)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Cd-O}} = 85.0(3)^\circ$ - $95.0(3)^\circ$). Je ein Sauerstoffatom der Carboxyl-Gruppe (O5) und der

Phosphono-Gruppe (O1) sind nicht an der Koordination beteiligt und tragen ein Proton. Die MO_6 -Oktaeder sind über die Phosphono-Gruppen miteinander verbunden und bilden eine Schichtstruktur aus. Das Rückgrat des Essigsäure-Rests des PAA-Liganden ragt in den Schichtzwischenraum. Zwischen den Schichten befinden sich die Wasser-Moleküle. Moderate Wasserstoffbrückenbindungen verbinden die Schichten miteinander. Sie werden zwischen dem nicht koordinierenden Sauerstoffatom der Carboxyl-Gruppe (O5) einer Schicht, einem Wasser-Molekül (O6) und einem koordinierenden Sauerstoffatom der Phosphonogruppe (O3) in der nächsten Schicht gebildet. Zusätzlich existiert eine moderate Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der Schicht zwischen dem Sauerstoffatom O1 einer Phosphono-Gruppe und dem Sauerstoffatom O2 einer anderen Phosphono-Gruppe.

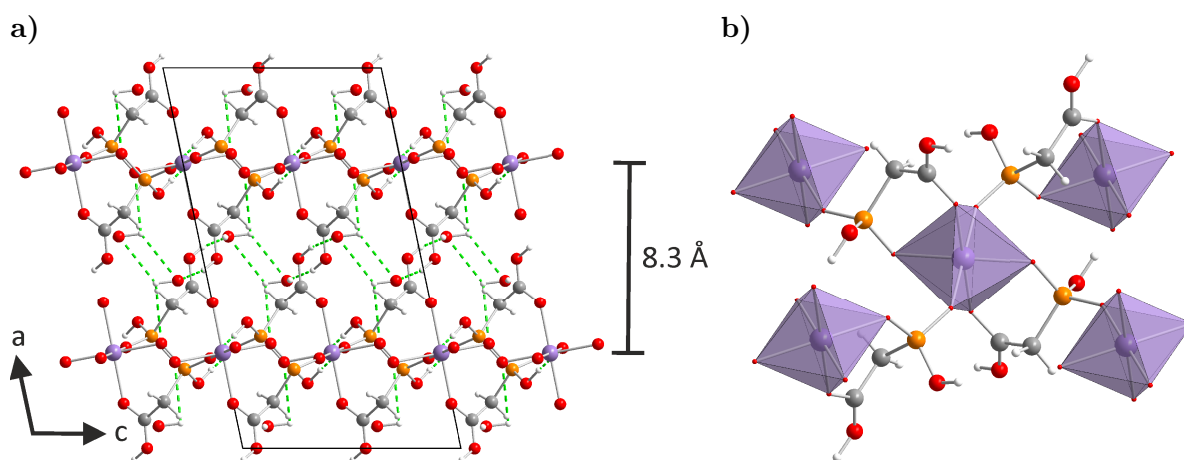


Abbildung 4.54: a) Struktur von MnPAA2dH entlang der b-Achse. b) Verbindung der MnO_6 -Oktaeder innerhalb der Schicht. Lila: Mangan, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff, grün gestrichelte Linien: Wasserstoffbrückenbindungen.

Struktur von α -CdPAA2

Das Cadmiumbis(phosphonat) α -CdPAA2 besitzt eine dreidimensionale Gerüststruktur (Abbildung 4.55). Das Cd^{2+} -Ion ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, die von sechs verschiedenen PAA-Liganden stammen. Der Oktaeder ist stark verzerrt ($d_{\text{Cd-O}} = 2.03(2)\text{\AA}$ - $2.70(2)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Cd-O}} = 68.5(5)^\circ$ - $110.3(7)^\circ$). In der Ebene des Oktaeders koordinieren vier Sauerstoffatome, die jeweils von der Phosphono-Gruppe stammen. Die zwei Sauerstoffatome in den Spitzen hingegen stammen jeweils von der Carboxyl-Gruppe. Daraus ergibt sich, dass jeder Oktaeder über die Phosphono-Gruppe mit vier weiteren Oktaedern verbunden ist und eine Schicht ausgebildet wird. Diese Schichten sind dann über den Essigsäure-Rest des PAA-Liganden kovalent miteinander verknüpft. Die Stapelung der Schichten ist alternierend ABA. Es existieren zwei Arten von PAA-Liganden. In beiden ist je ein Sauerstoffatom der Phosphono-Gruppe (O1 bzw. O8) und der Carboxyl-Gruppe (O4 bzw. O9) nicht an der Koordination beteiligt. An diesen Sauerstoffatomen sind die Protonen lokalisiert.

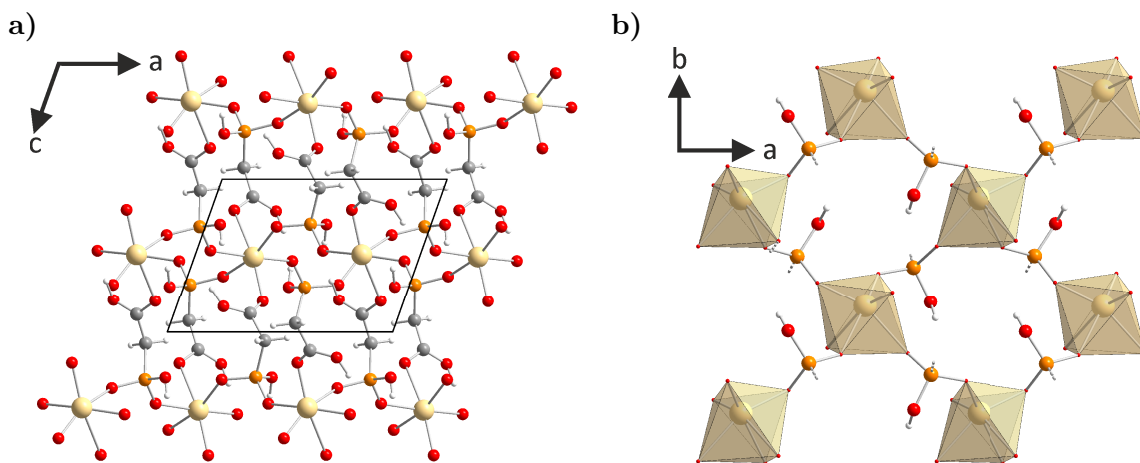


Abbildung 4.55: a) Struktur von α -CdPAA2 entlang der b-Achse. b) Verbindung der CdO_6 -Oktaeder innerhalb der Schicht. Gelb: Cadmium, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

Struktur von β -CdPAA2

Die Struktur des Cadmiumbis(phosphonat) β -CdPAA2 ist ebenfalls ein dreidimensionales Gerüst (Abbildung 4.56). Die asymmetrische Einheit besitzt zwei unabhängige Cd^{2+} -Ionen. Beide werden von sechs Sauerstoffatomen in verzerrten Oktaedern koordiniert ($d_{\text{Cd1-O}} = 2.30(1)\text{\AA}$ - $2.395(6)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Cd1-O}} = 85.6(3)^\circ$ - $94.4(3)^\circ$, $d_{\text{Cd2-O}} = 2.190(9)\text{\AA}$ - $2.310(7)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Cd2-O}} = 85.7(3)^\circ$ - $94.3(3)^\circ$). Der Aufbau der Oktaeder und die Art der PAA-Liganden entsprechen denen für α -CdPAA2 beschriebenen Strukturmotiven. In

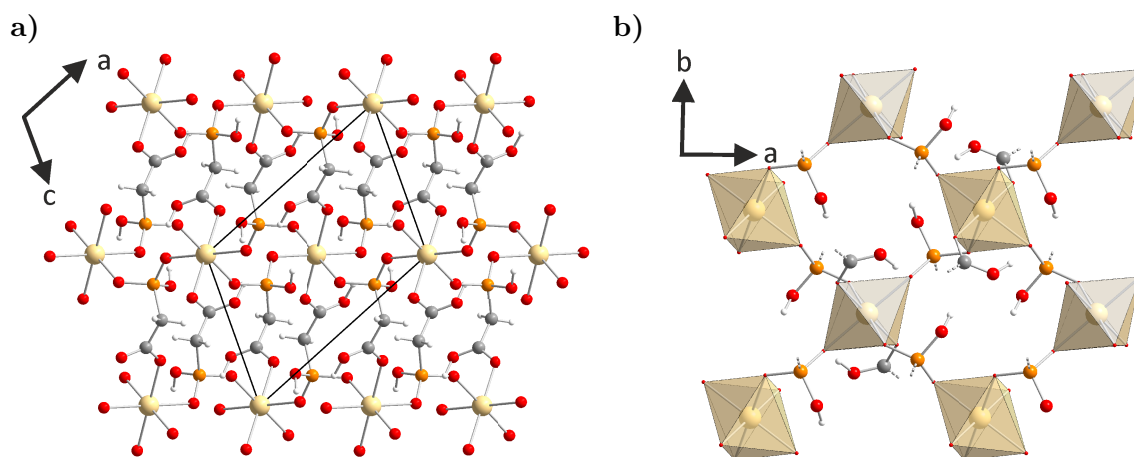


Abbildung 4.56: a) Struktur von β -CdPAA2 entlang der b-Achse. b) Verbindung der CdO_6 -Oktaeder innerhalb der Schicht. Gelb: Cadmium, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

der Ebene sind die Oktaeder ebenfalls durch die Phosphono-Gruppen miteinander verbunden, was zu einer Schichtstruktur führt. Über die Essigsäure-Reste sind auch hier die Schichten kovalent miteinander verbunden. Allerdings ist die Stapelung der Schichten in dieser Struktur ABC, was zu einer Verringerung der Symmetrie von monoklin zu triklin führt.

Struktur von [Cu3PAA2]

In der Struktur von [Cu3PAA2] existieren zwei unabhängige Cu^{2+} -Ionen. Sie besitzen unterschiedliche Koordinationsumgebungen und ihr Verhältnis beträgt $\text{Cu1}:\text{Cu2}$ 1:2, da Cu1 auf einer speziellen Position mit halber Besetzung sitzt. Die Struktur ist in Abbildung 4.57 gezeigt. Cu2 ist von fünf Sauerstoffatomen in einer tetragonalen Pyramide koordiniert. Die Sauerstoffatome stammen von drei PAA-Liganden und einem Wasser-Molekül. Ein PAA-Ligand koordiniert zweizählig mit je einem Sauerstoffatom der Phosphono-Gruppe und der Carboxyl-Gruppe an Cu2. Die vier Cu2-O -Bindungen in der Ebene der tetragonalen Pyramide besitzen ähnliche Längen ($1.965(5)(9)\text{\AA}$ - $2.018(5)\text{\AA}$), während die apikale Cu2-O -Bindung länger ist ($2.285(3)\text{\AA}$). Die Verzerrung der Pyramide wird erst bei den O-Cu2-O -Winkeln deutlich ($84.4(1)^\circ$ - $100.7(2)^\circ$). Zwei solcher Pyramiden sind kantenverknüpft, was zur Ausbildung von Cu_2O_8 -Einheiten führt. Diese Einheiten sind über die Phosphono-Gruppe miteinander verbunden und bilden eine eindimensionale Kettenstruktur aus. Über eine moderate Wasserstoffbrückenbindung ($d_{\text{O4-O6}} = 2.694(5)\text{\AA}$) sind die Ketten miteinander verbunden, was zur Ausbildung einer Schichtstruktur führt. Zwei Sauerstoffatome des PAA-Liganden koordinieren nicht (O3 und O4). Der Ligand ist komplett deprotoniert und somit dreifach negativ geladen. Ge-

meinsam mit der zweifach positiven Ladung am Cu-Ion ergibt sich somit eine negative Ladung für die gesamte Schicht. Das zweite Zentralatom Cu1 ist sechsfach durch sechs Wasser-Moleküle koordiniert. Der Oktaeder weist eine Jahn-Teller-Verzerrung auf. Die Cu1-O-Bindungen in der Ebene betragen $1.999(3)\text{\AA}$ und $2.011(3)\text{\AA}$, während die Cu1-O-Bindung in der Spitze mit $2.384(4)\text{\AA}$ deutlich länger ist. Die O-Cu1-O-Winkel reichen von $85.0(1)^\circ$ bis $95.0(1)^\circ$. Aufgrund der neutralen Wasser-Moleküle als einzige Liganden, besitzen die Oktaeder eine zweifach positive Ladung. Die Oktaeder befinden sich zwischen den, aus den Cu_2O_8 -Einheiten aufgebauten, Schichten. Die isolierten Oktaeder, die Schichten und die freien Wasser-Moleküle sind durch ein umfangreiches System aus Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden.

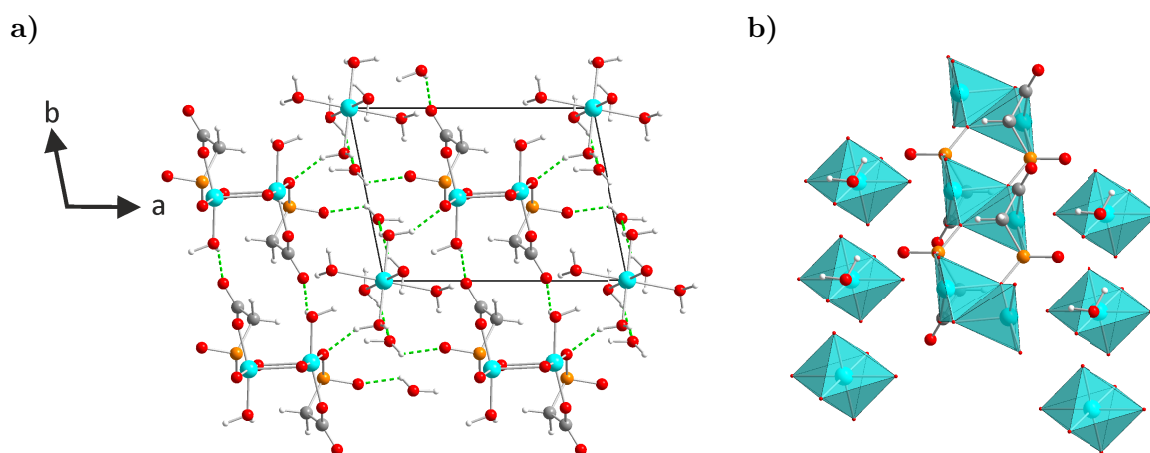


Abbildung 4.57: a) Struktur von $[\text{Cu}_3\text{PAA}_2]$ entlang der c -Achse. b) Anordnung der Ketten, gebildet aus $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ -Einheiten, und der isolierten $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Oktaeder. Türkis: Kupfer, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff, grün gestrichelte Linien: Wasserstoffbrückenbindungen.

Struktur von Co3PAA2dH

Die Struktur von Co3PAA2dH (Abbildung 4.58) besitzt drei unabhängige Co^{2+} -Ionen. Co1 ist durch fünf Sauerstoffatome in einer tetragonalen Pyramide koordiniert. Die Sauerstoffatome stammen von vier verschiedenen PAA-Liganden, wobei ein PAA-Ligand zweizählig mit je einem Sauerstoffatom der Phosphono-Gruppe und der Carboxyl-Gruppe an Co1 koordiniert. Die Co1-O-Bindungen in der Ebene sind deutlich kürzer ($d_{\text{Co1-O}} = 2.017(7)^\circ$ - $2.177(5)\text{\AA}$) als die apikale Co1-O-Bindung ($d_{\text{Co1-O}_5} = 2.39(1)\text{\AA}$). Eine Verzerrung wird in den Werten der O-Co1-O-Winkel deutlich ($\angle_{\text{O-Co1-O}} = 77.3(2)^\circ$ - $103.7(2)^\circ$). Das Sauerstoffatom eines Wasser-Moleküls (O12) könnte die Koordinationsumgebung zu einem, für Co deutlich typischerem, Oktaeder komplettieren. Seine Entfernung ist jedoch relativ groß ($2.743(5)\text{\AA}$). Co2 und Co3 sind jeweils durch sechs Sauer-

stoffatome in verzerrten Oktaedern koordiniert ($d_{\text{Co2-O}} = 1.951(6)\text{\AA}$ - $2.470(7)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Co2-O}} = 76.0(3)^\circ$ - $106.4(2)^\circ$, $d_{\text{Co3-O}} = 2.040(8)\text{\AA}$ - $2.447(8)\text{\AA}$, $\angle_{\text{O-Co3-O}} = 71.3(3)^\circ$ - $110.5(3)^\circ$). Die Sauerstoffatome stammen von vier PAA-Liganden und einem Wasser-Molekül. Einer der PAA-Liganden koordiniert erneut zweizählig. Die CoO_6 -Oktaeder sind miteinander kantenverknüpft und eckenverknüpft mit der CoO_5 -Pyramide. Daraus ergeben sich anorganische Ketten. Diese Ketten sind durch die PAA-Liganden miteinander verbunden, was zu einer zweidimensionalen Schichtstruktur führt. Alle Sauerstoffatome des vollständig deprotonierten PAA-Liganden sind an der Koordination beteiligt. Die Schichten sind über schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PAA-Liganden einer Schicht und Wasser-Molekülen einer benachbarten Schicht miteinander verbunden ($d_{\text{O5-O11}} = 3.454(9)\text{\AA}$, $d_{\text{O12-O12}} = 3.38(1)\text{\AA}$).

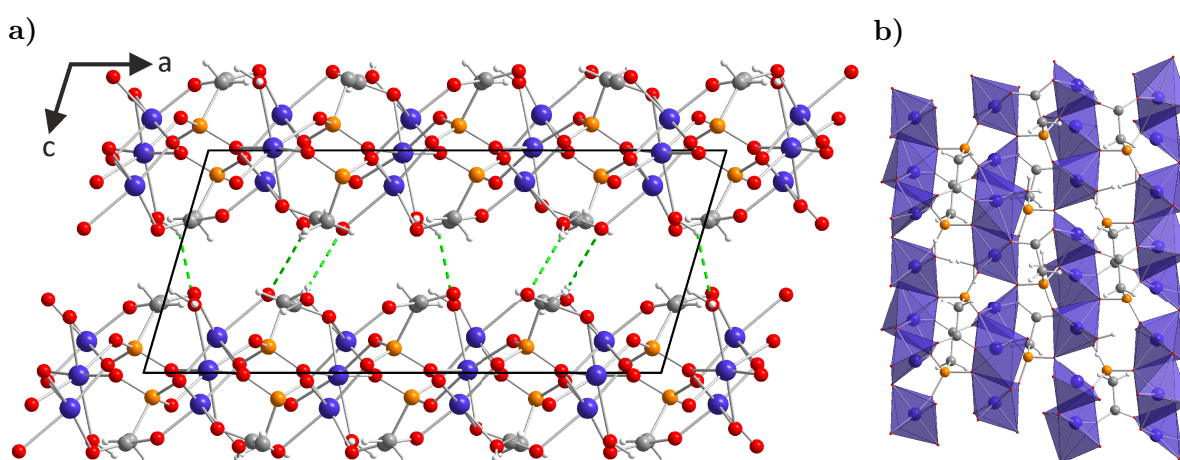


Abbildung 4.58: a) Struktur von $\text{Co}_3\text{PAA}2\text{dH}$ entlang der b -Achse. b) Struktur einer Schicht: Kanten- und eckenverknüpfte CoO_x -Polyeder bilden anorganische Ketten welche durch den PAA-Liganden miteinander kovalent verbunden sind. Lila: Cobalt, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff, grün gestrichelte Linien: Wasserstoffbrückenbindungen.

Struktur von Cd_6PAA_4

Die Struktur von Cd_6PAA_4 ist ein anorganisches dreidimensionales Gerüst (Abbildung 4.59). Die asymmetrische Einheit beinhaltet vier unabhängige Cd^{2+} -Ionen, die alle von sechs Sauerstoffatomen in verzerrten Oktaedern koordiniert werden (Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle A.24 aufgeführt). Das Gerüst ist aus zwei anorganischen Ketten aufgebaut. Die erste Kette besteht aus eckenverknüpften CdO_6 -Oktaedern in einer Zickzack-Anordnung. Die Zentralatome sind Cd1 und Cd2. Die zweite Kette besteht aus kantenverknüpften CdO_6 -Oktaedern. Die Zentralatome sind Cd3 und Cd4. Beide sitzen auf speziellen, halb besetzten Positionen, weshalb diese Kette nur halb so oft existiert.

tiert wie die Cd1-Cd2-Kette. Die Ketten sind über die Ecken der Oktaeder und über die PAA-Liganden miteinander verknüpft. Alle Sauerstoffatome der vollständig deprotonierten PAA-Liganden sind an der Koordination beteiligt. Das organische Rückgrat der Liganden ragt in die eindimensionalen Kanäle, die durch die Anordnung der Ketten entstehen.

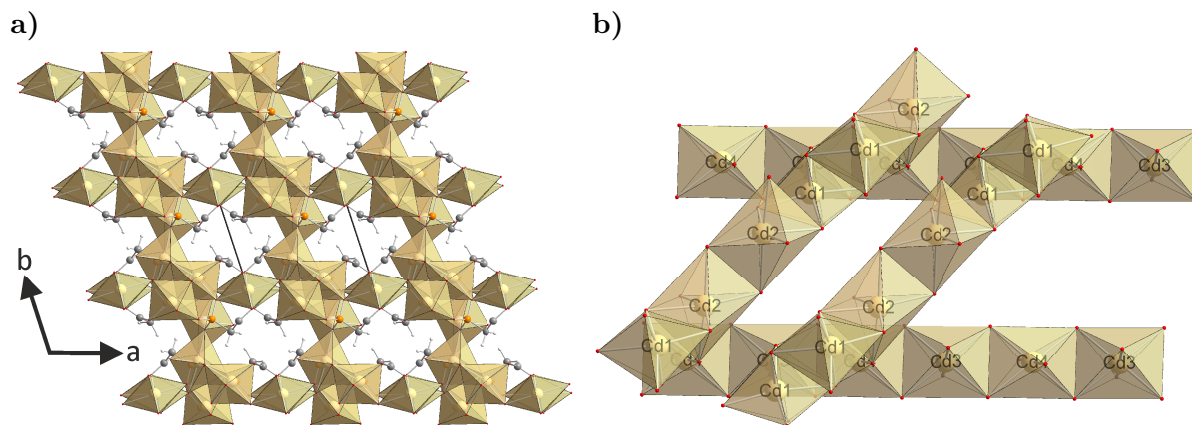
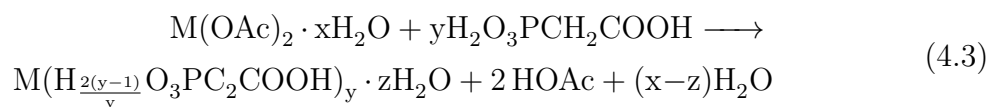


Abbildung 4.59: a) Struktur von Cd6PAA4 entlang der c-Achse. Die CdO₆-Oktaeder bilden ein anorganisches, dreidimensionales Gerüst. b) Anordnung der zwei anorganischen Ketten, gebildet aus eckenverknüpften CdO₆-Oktaeder (Cd1 und Cd2) bzw. aus kantenverknüpften CdO₆-Oktaedern (Cd3 und Cd4). Gelb: Cadmium, orange: Phosphor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff.

4.7.3 Vergleich der Synthesemethoden

In Tabelle 4.9 sind die Ergebnisse der mechanochemischen Synthesen zusammengefasst. Mechanochemisch gelingt die Synthese von Metallocarboxymethylphosphonate mit einem Metall-PAA Verhältnis von 1:1 für die Metalle Mn, Cu, Zn und Cd. Für Mn, Co, Cu, Zn und Cd gelingt darüber hinaus auch die Synthese von Verbindungen mit einem Metall-PAA Verhältnis von 1:2. Das Verhältnis im Produkt kann dabei einfach über das Verhältnis der Edukte gesteuert werden. Die Reaktionen lassen sich mit der folgenden Formel beschreiben (mit $y = 1, 2$, $x = 1-4$, $z = 0-x$; $\text{OAc}_2 = \text{CH}_2\text{COO}^-$):



Wie in den mechanochemischen Synthesen der Metallphenylphosphonate werden demnach Essigsäure und Wasser als Nebenprodukt frei gesetzt. Außer für die Darstellung der Mischung aus α - und β -CdPAA2 können durch trockenes Vermahlen jedoch keine hinreichend kristallinen Produkte erzeugt werden, die Zugabe von kleinen Mengen als

Tabelle 4.9: Ergebnisse der mechanochemischen Umsetzung des jeweiligen Metallacetats mit Phosphonoessigsäure (PAA) unter Angabe der Verhältnisse der Edukte (M:PAA). Die Verbindungen in Klammern bezeichnen die Lösungsmittel, die den LAG-Synthesen zugegeben wurden; AcOH = Essigsäure, MeOH = Methanol; [MPAA2] = $[M(HO_3PCH_2CO_2H)_2(H_2O)_2]$ ³⁴.

	M:PAA 3:2	M:PAA 1:1	M:PAA 1:2
Mn	amorph	MnPAAmH (AcOH)	[MnPAA2] ³⁴ (H ₂ O) MnPAA2dH (MeOH)
Co	amorph	amorph	CoPAA2dH ³⁴ (H ₂ O)
Ni	amorph	amorph	gering kristalline unbekannte Verbindung
Cu	amorph	CuPAAAdH (H ₂ O)	[CuPAA2] ³⁴ (H ₂ O)
Zn	amorph	ZnPAAmH (AcOH)	[ZnPAA2] ³⁴ (AcOH) ZnPAA2dH (MeOH)
Cd	amorph	CdPAAmH (DMF)	CdPAA2dH (siehe α -, β -CdPAA2 Text)

Lösungsmittel ist zwingend notwendig. Die Wahl des Lösungsmittels hat zudem großen Einfluss auf das gebildete Produkt. Das Vermahlen des jeweiligen Metallacetats mit PAA im Verhältnis 1:2 kann, statt zu den beschriebenen Verbindungen, auch zur Bildung der bekannten, molekularen Metallphosphonate $[M(HO_3PCH_2CO_2H)_2(H_2O)_2]$ (M = Mn, Co, Cu, Zn) führen.³⁴ Bei den Synthesen mit Mn und Zn ist dies der Fall, wenn ein anderes Lösungsmittel statt Methanol verwendet wird. Für Co und Cu ist das molekulare Metallphosphonat die einzige Verbindung mit einem Metall-PAA Verhältnis von 1:2, die mechanochemisch hergestellt werden kann.

Mit Cadmium können drei Verbindungen mit einem Metall-PAA Verhältnis von 1:2 synthetisiert werden, das Dihydrat CdPAA2dH und die zwei wasserfreien Polymorphe α - und β -CdPAA2. Die wasserfreien Verbindungen besitzen ähnliche Strukturen. Der einzige Unterschied ist die Stapelung der Schichten und ihre Verbindung. Das ist sehr wahrscheinlich der Grund, warum beide Phasen in der Regel nur gemeinsam erhalten werden können. Das Dihydrat CdPAA2dH konkurriert mit den beiden wasserfreien Phasen. Der Einsatz von Cadmiumacetat Dihydrat hat keinen positiven Effekt auf die Synthese von CdPAA2dH. Das Kristallwasser des Eduktes scheint nicht leichter in die Kristallstruktur des Produktes eingebaut zu werden. Die beste Weg, CdPAA2dH reproduzierbar herzustellen, ist das Vermahlen von wasserfreiem Cadmiumacetat mit PAA und Wasser.

Alle mechanochemischen Reaktionen mit Nickel(II)-acetat Tetrahydrat führen zu amorphen oder nur wenig kristallinen Produkten. Die Reaktionen mit einem Metall-PAA Verhältnis von 3:2 führen in allen Fällen zu amorphen Produkten. Deshalb konnten me-

Tabelle 4.10: Ergebnisse der Fällungsreaktionen; **1:** Normaldruck und wässrige Lösung, **2:** hydrothermal und wässrige Lösung, **3:** hydrothermal und 0.05 M HCl-Lösung, **4:** hydrothermal, 0.5 M HCl-Lösung und Harnstoff, **5:** hydrothermal und 0.1 M NaOH-Lösung; - = kein Niederschlag, $\text{Mn3PAA2} = \text{Mn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2$,²⁵¹ $\text{CuPAAmH} = \text{Cu}((\text{HO})\text{O}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$,⁵ $\text{Zn3PAA2nH} = \text{Zn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,²⁵² $\text{ZnPAANH4} = \text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2) \cdot \text{NH}_4$ ²⁵³.

	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
1	amorph (70 °C)	amorph (100 °C)	-	[Cu3PAA2] (25 °C)	amorph (70 °C)	amorph (100 °C)
2	Mn3PAA2^{251}	Co3PAA2dH	-	unbekannte Verbindung	$\text{ZnPAAmH} +$ unb. Verb.	Cd6PAA4
3	MnPAAmH	Co3PAA2dH	-	CuPAAmH^5	Zn3PAA2mH^{252}	unbekannte Verbindung
4	Mn3PAA2^{251}	Co3PAA2dH	-	unbekannte Verbindung	ZnPAANH4^{253}	Cd6PAA4
5	Mn3PAA2^{251}	Co3PAA2dH	-	unbekannte Verbindung	amorph	Cd6PAA4

chanochemisch keine Verbindungen mit dem vollständig deprotonierten PAA-Liganden hergestellt werden.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Fällungsreaktionen ist in Tabelle 4.10 aufgeführt. Bei der Benutzung von Cadmiumacetat Dihydrat führt das Vermischen der wässrigen Lösungen der Edukte zu einem sofortigen Niederschlag. Das Produkt ist jedoch amorph. Für Mn, Co und Zn sind höhere Temperaturen erforderlich, um eine Fällung zu beobachten. Auch hier sind die Produkte amorph. Für Ni kann kein Niederschlag beobachtet werden, unabhängig von der Zeit oder der Temperatur. Bei der Reaktion von Kupfer(II)-acetat Monohydrat kann augenblicklich in geringem Maße die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden, welcher sich anschließend wieder auflöst. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur kommt es zur Fällung von [Cu3PAA2].

Die hydrothermalen Synthesen mit Mangan(II)-acetat Tetrahydrat führen zur Bildung des bekannten Metallphosphonats $\text{Mn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2$,²⁵¹ außer wenn der pH-Wert der Lösung konstant im sauren Bereich liegt. In diesem Fall werden Einkristalle von MnPAAmH erhalten. Da in dieser Verbindung der PAA-Ligand noch einfach protoniert vorliegt, ist der pH-Wert vermutlich die Ursache für dieses Produkt. Allerdings können die isomorphen Verbindungen ZnPAAmH und CdPAAmH unter diesen Bedingungen nicht hergestellt werden. Alle hydrothermalen Reaktionen mit Cobalt(II)-acetat Tetrahydrat führen zur Bildung von Co3PAA2dH als polykristallines Pulver. Bei den hydrothermalen Synthesen kann kein Niederschlag beobachtet werden, wenn Nickel(II)-acetat Tetrahydrat eingesetzt wird. Der Einsatz von Kupfer(II)-acetat Monohydrat führe stets zur Bildung einer unbekannten Verbindung. Nur bei der Reaktion unter konstant

sauren Bedingungen kann ein anderes Produkt, $\text{Cu}((\text{HO})\text{O}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}^5$, erhalten werden. Die unterschiedlichsten Ergebnisse werden mit Zinkacetat Dihydrat erhalten. Abhängig von den Synthesebedingungen bilden sich bekannte, unbekannte und amorphe Produkte. Der Einsatz von Cadmiumacetat Dihydrat führe zur Synthese von Cd_6PAA_4 . Nur unter konstant sauren Bedingungen wird stattdessen eine unbekannte Verbindung erhalten.

Die Ergebnisse zeigen, dass hydrothermale Bedingungen meist notwendig sind, um kristalline Fällungsprodukte zu erhalten. Die größten Unterschiede in der hydrothermalen Synthese treten zwischen den konstant sauren Bedingungen auf der einen Seite und allen anderen Bedingungen (wässrig, basisch, sauer mit steigendem pH-Wert) auf. Nur unter einem konstant niedrigen pH-Wert entstehen mitunter Produkte, in denen der PAA-Ligand noch teilweise protoniert vorliegt.

Anhand der beschriebenen Reaktionen wird deutlich, dass sowohl die mechanochemische Synthese als auch die hydrothermale Synthese sehr gut zur Darstellung von Metallcarboxymethylphosphonaten geeignet sind. Abbildung 4.60 zeigt schematisch die gefundenen Zusammenhänge zwischen der Synthesemethode, der Art des eingebauten Liganden und der Dimensionalität der Koordinationsverbindung. Mechanochemie ist besonders geeignet, um den ein- oder zweifach protonierten PAA-Liganden in die Struktur einzubauen. Durch die Wahl des Verhältnisses der Edukte konnte auf einfache Weise der Protonierungsgrad im Produkt gesteuert werden. Hydrothermal gelang lediglich die Synthese von drei Verbindungen, bei denen der PAA-Ligand noch ein Proton besitzt. Es konnte keine Verbindung mit dem zweifach protonierten PAA-Liganden hergestellt werden. Dafür sind über diese Methode Verbindungen verfügbar, bei denen der PAA-Ligand komplett deprotoniert vorliegt. Dies gelang mechanochemisch nicht. Beide Methoden ergänzen sich demnach sehr gut. Mechanochemisch konnten Verbindungen aller Dimensionalitäten hergestellt werden, wobei Verbindungen mit einer molekularen oder einer Schichtstruktur überwiegen. Hydrothermal gibt es einen eindeutigen Trend zur Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken. Ein Grund ist die vollständige Deprotonierung des PAA-Liganden und vermutlich der höhere Druck während der Synthese, der konsequenterweise zu dichteren Strukturen führt. Durch die Fällungsreaktionen bei Normaldruck konnte nur ein Produkt erhalten werden, sodass hier keine Trends abgeschätzt werden können. Der Protonierungsgrad des Liganden scheint auch einen gewissen Einfluss auf die Struktur zu haben. Der Großteil der molekularen Metallphosphonate besitzt noch zwei acide Protonen am PAA-Liganden. In so einem Zustand ist das Bestreben der Sauerstoffatome geringer zu koordinieren. Entsprechend tritt keine Polymerisierung ein. Eine protonierte Carboxyl-Gruppe scheint zudem die Bildung von zweidimensionalen Strukturen zu begünstigen. Der ungeladene organische Rest ragt dann wie bei den Metallphosphonaten, bei denen der organische Rest keine Koordinationsfunktion besitzt, in

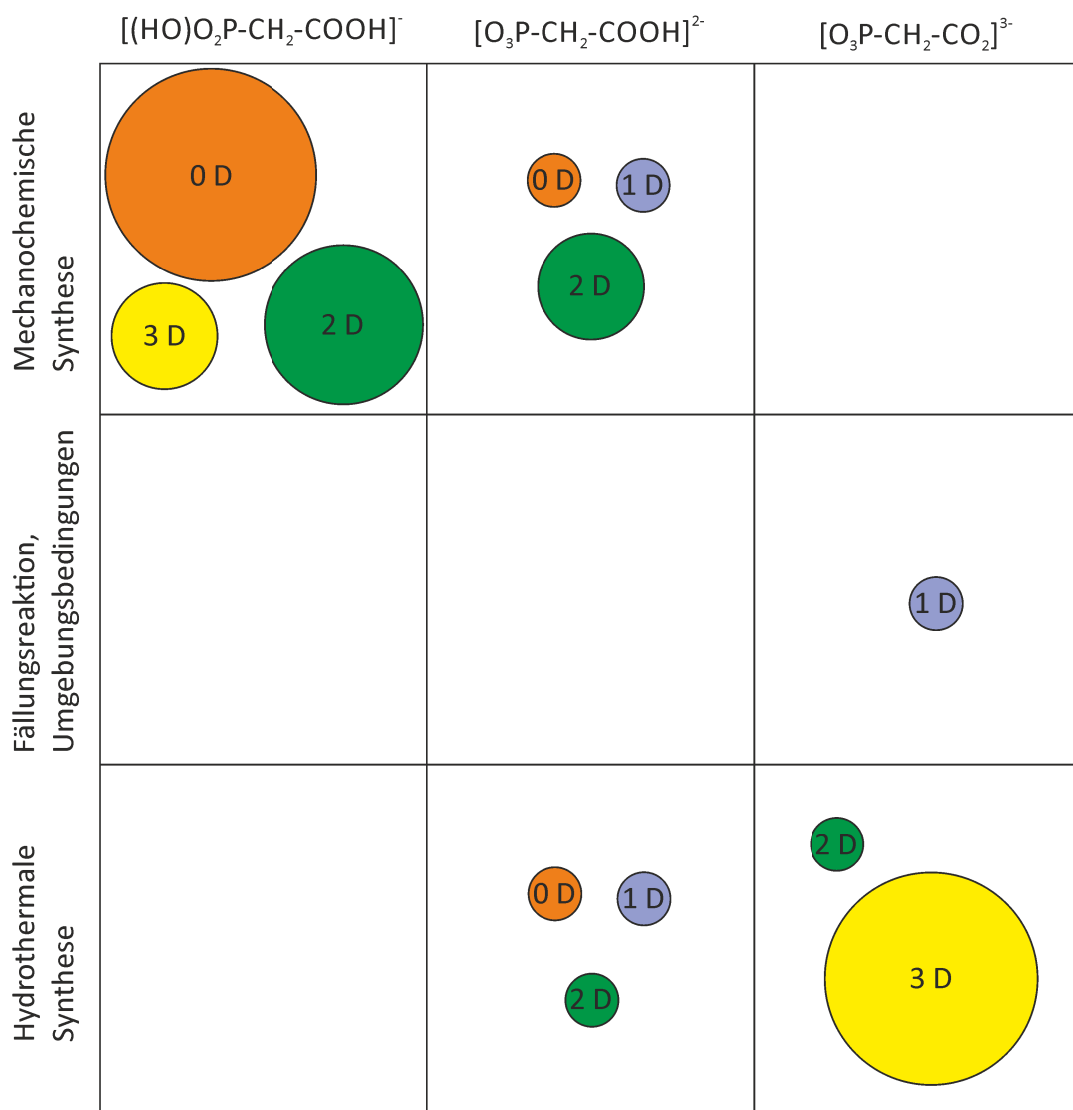
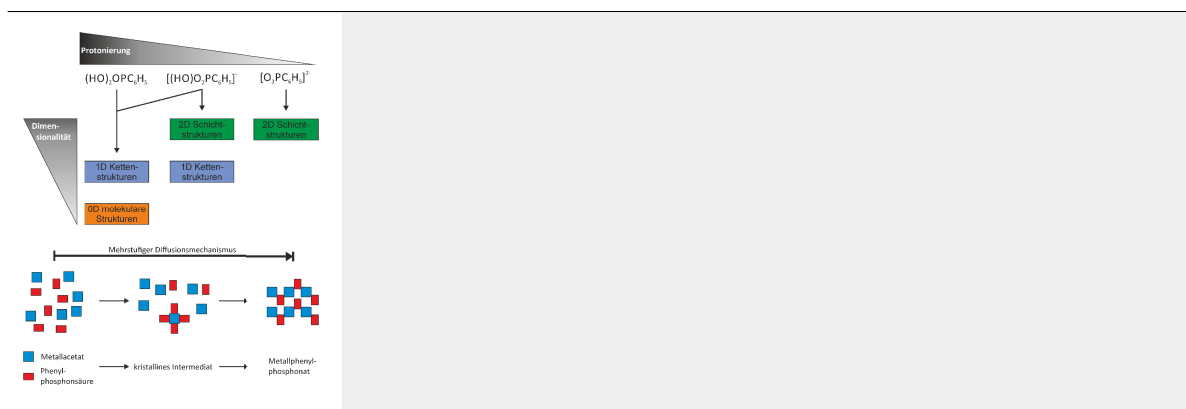


Abbildung 4.60: Schematische Darstellung der gefundenen Zusammenhänge zwischen Synthesemethode, Art des eingebauten Liganden und Dimensionalität der Koordinationsverbindung für die Synthese von Metallcarboxymethylphosphonaten. Die Größe der Kreise gibt die Anzahl der erhaltenen Verbindungen der jeweiligen Dimensionalität an; orange: Molekulare Struktur, blau: Eindimensionale Kettenstruktur, grün: Zweidimensionale Schichtstruktur, gelb: Dreidimensionale Gerüststruktur.

den Schichtzwischenraum. Eine vollständige Deprotonierung des PAA-Liganden begünstigt die Ausbildung dreidimensionaler Netzwerke, da nun alle Gruppen, die koordinieren können entsprechend frei sind. Eindimensionale Kettenstrukturen treten generell nur selten auf. Zu den beschriebenen Trends existieren aber auch Gegenbeispiele, bspw. besitzen α - und β -CdPAA2 trotz des zweifach protonierten PAA-Liganden eine dreidimensionale Struktur.

Die Kenntnis der möglichen Topologie (0D bis 3D) und der Protonierung ermöglicht eine gezielte Auswahl einer Verbindung für spezifische Anwendungen. Materialien mit einer Gerüststruktur sind potentielle Gasspeicher, während ein hoher Anteil an aciden Protonen auf eine mögliche Anwendung als Festkörper-Protonenleiter hinweist.

4.8 Zusammenfassende Diskussion



Wesentliche Aspekte:

- Mechanochemie ermöglicht den Einbau aller drei Arten des Phenylphosphonat-Liganden.
- Es existiert ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Art des Liganden und der Struktur einer Verbindung.
- Die mechanochemische Bildung von Metallphenylphosphonaten kann als mehrstufiger Diffusionsmechanismus beschrieben werden.
- Dieser Mechanismus gilt möglicherweise auch für andere Metallphosphonate.
- Für die mechanochemische Umsetzung von metall-organische und organische Systemen sind die klassischen Modelle sehr unwahrscheinlich.

4.8.1 Synthese und Struktur der Metallphosphonate

Mechanochemisch gelang der Einbau aller drei Arten des Phenylphosphonat-Liganden: neutrale Phenylphosphonsäure $(\text{HO})_2\text{OPC}_6\text{H}_5$, einfach deprotoniertes Phenylphosphonat $[(\text{HO})\text{O}_2\text{PC}_6\text{H}_5]^-$ und vollständig deprotoniertes Phenylphosphonat $[\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5]^{2-}$. Der Protonierungsgrad konnte gut über das Verhältnis der Edukte für die jeweilige Synthese gesteuert werden. Dabei zeigte sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Art der eingebauten Liganden und der Dimensionalität der Koordinationsverbindung (Abbildung 4.61). Mit steigendem Protonenanteil sinkt die Dimensionalität. So führte der Einbau von $[\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5]^{2-}$ immer zu zweidimensionalen Strukturen, während durch den Einbau von $[(\text{HO})\text{O}_2\text{PC}_6\text{H}_5]^-$ zwei- und eindimensionale Strukturen erreicht werden konnten. Die Verbindungen mit neutraler Phenylphosphonsäure und dem einfach

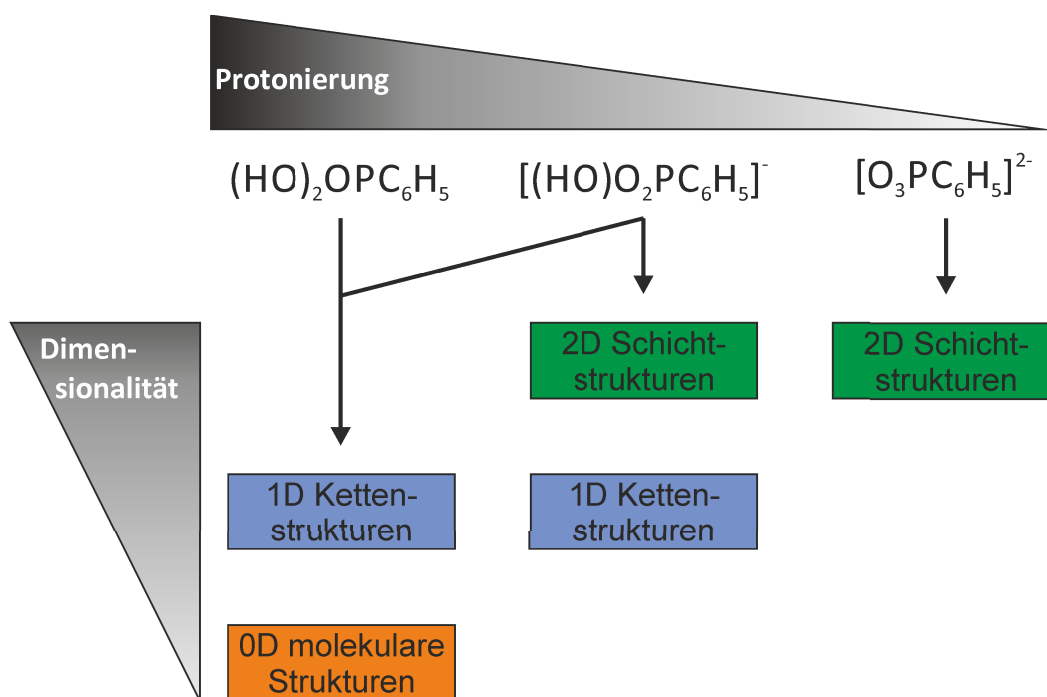


Abbildung 4.61: Schematische Darstellung des gefundenen Zusammenhangs zwischen der Art des eingebauten Phenylphosphonsäure-Liganden und der Dimensionalität der Koordinationsverbindung.

deprotonierten Phenylphosphonat als Liganden haben eindimensionale oder molekulare Strukturen. Der Einbau des einfach protonierten Phenylphosphonat-Liganden ist auch nasschemisch möglich. So entsteht CuPhP2mH als Intermediat bei der Synthese von $\alpha\text{-CuPhPmH}$. Für $\text{Ca}((\text{HO})\text{O}_2\text{PC}_6\text{H}_5)$ wurde kürzlich eine Synthese aus Lösung beschrieben, basierend auf dem Eduktverhältnis und der tropfenweisen Zugabe des Metallprecursors. Die Synthese dauerte 24 Stunden.²⁵⁴ Mechanochemische Methoden sind eine schnelle, einfache und vielversprechende Alternative, die Art des eingebauten Liganden zu bestimmen und somit auch die Struktur der Verbindung zu beeinflussen.

Der Zusammenhang zwischen der Art des eingebauten Phosphonoessigsäure-Liganden und der resultierenden Struktur wurde in Abschnitt 4.7 beschrieben. Es zeigt sich ein vergleichbarer Trend, dass ein höherer Protonierungsgrad zu niedrigeren Dimensionen in der Struktur führt. Er ist jedoch weniger stark ausgeprägt. Auch hier eignete sich die Mechanochemie um auf einfachem Weg die Art des eingebauten Liganden zu steuern. Nur der vollständig deprotonierte Ligand konnte nicht mechanochemisch eingebaut werden. Dies gelang aber hydrothermal. Beide Methoden ergänzen sich somit sehr gut.

Insgesamt konnten mit sieben verschiedenen Metallen und drei Phosphonsäuren 26 Metallphosphonate mechanochemisch hergestellt werden, davon waren 18 Verbindungen zuvor unbekannt. Die Reaktionsdauer überschreitet dabei nie 15 Minuten. Intensiv wurde

die Synthese mit divalenten Übergangsmetallen untersucht. Der Einsatz des jeweiligen Metallacetats eignete sich hervorragend, um die Protonierung am Liganden zu steuern. Durch die als Nebenprodukt entstehende Essigsäure kann häufig auf den Zusatz von Lösungsmittel verzichtet werden. Die erfolgreiche Synthese von CePhP2 zeigt, dass die Methode weder auf divalente Metalle und noch auf Metallacetate als Precursor beschränkt zu sein scheint. Die Mechanochemie ist somit eindeutig eine sehr gut geeignete, schnelle und umweltfreundliche Methode für die Synthese von Metallphosphonaten. Insgesamt gelang auf verschiedenen Wegen die Synthese von 23 zuvor nicht beschriebenen Metallphosphonaten. 21 Strukturen konnten aus den PXRD-Daten gelöst werden, teilweise mit Hilfe anderer Analytikmethoden. Die Aufklärung von kristallinen Strukturen aus Röntgenpulverdaten ist mittlerweile eine etablierte, robuste und vielseitige Methode. Es ist somit kein Nachteil mehr, dass mechanochemische Produkte stets als polykristalline Pulver vorliegen

4.8.2 Mechanistische Studien

Bei sechs mechanochemischen Synthesen, in denen sich ein Metallphosphonat bildete, konnte ein unbekanntes Intermediat detektiert werden. Es ist in der Regel durch zwei Reflexe markiert. Die Position des ersten Reflexes variiert von 7.4° bis 7.9° , die des zweiten Reflexes von 8.8° bis 9.5° . Die Unterschiede in den Reflexpositionen können am Aufbau liegen. Zum einen beträgt der Strahlengang im Mahlbecher 5 mm. Je nachdem, wo das Pulver vorliegt, verschiebt sich entsprechend die Lage der Reflexe. Zudem kann es durch Schwingung des Bechers auch zu einer leichten Bewegung entlang des Strahlenganges kommen, was ebenfalls zur Verschiebung der Reflexe führt.

Bei fünf Synthesen bildeten sich die beiden Reflexe zur gleichen Zeit und hatten die gleiche Lebensdauer. Bei der Synthese von MnPhPmH hingegen kann nur ein Reflex bei 7.4° detektiert werden. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um mehr als eine Verbindung handelt. Die Bildung des Intermediates erfolgte immer bevor Reflexe für das Produkt detektiert werden konnten, außer bei der Synthese von MnPhPmH, wo es zeitgleich mit den Reflexen des Produktes und des intermediären MnPhP4dH detektiert werden kann. Die Synthesen, bei denen das unbekannte Intermediat detektiert werden kann, beinhalten vier divalente Metalle (Mn, Co, Ni, Cu) und das tetravalente Ce. Die Tatsache, dass es auch bei der Synthese von CePhP2 gebildet wird, macht es unwahrscheinlich, dass es sich bei der Verbindung um ein Metallphosphonat handelt. Das tetravalente und deutlich größere Ce^{4+} -Ion bildet andere Struktur motive aus als die divalenten Metalle, weshalb die Existenz einer isomorphen Verbindung sehr unwahrscheinlich ist. Außerdem wurde Cer als einziges der genannten Ionen nicht als Acetat-Verbindung der Synthese zugegeben, sondern als Cer(IV)-ammoniumnitrat.

Die Gegenionen der Metallsalze können demnach auch nicht am Intermediat beteiligt sein. Die einzige verbindende Komponente zwischen den Reaktionen ist der eingesetzte Ligand. Am wahrscheinlichsten ist deshalb, dass es sich um ein Polymorph der Phenylphosphonsäure handelt. Da das Intermediat weder isoliert, noch auf andere Weise synthetisiert werden konnte, können auf der Basis von nur zwei Reflexen keine Aussagen über die Struktur und weitere Eigenschaften getroffen werden.

Ma *et al.* bestätigten mit *in situ* Experimenten die Diffusionstheorie als möglichen Mechanismus für mechanochemische Reaktionen.²³³ Durch den Mahlvorgang werden reaktive, aktivierte Partikel erzeugt. Für das Auslösen der Reaktion müssen sie in Kontakt kommen. Dies kann durch Diffusion, bspw. bei selbst fortpflanzenden Reaktionen, geschehen oder durch Vermischen. Die Mischgeschwindigkeit entspricht dabei der Schwingungsfrequenz. Eine höhere Schwingungsfrequenz führt zu häufigeren Kontakten und somit zu schnelleren Reaktionsgeschwindigkeiten. Dieser Mechanismus ähnelt dem durch Diffusion und Rührgeschwindigkeit bestimmten Reaktionen in Lösung, weshalb die Autoren ihn auch als 'Pseudo-Fluid'-Modell bezeichnen.

Es wurden 13 mechanochemische Synthesen, teilweise mehrfach bei verschiedenen Frequenzen, *in situ* untersucht. Bei zwölf Synthesen entstand ein kristallines Intermediat und in sechs Fällen handelte es sich dabei ebenfalls um ein Metallphosphonat, nur mit anderer Zusammensetzung. Wie für die Cadmiumphenylphosphonate (Abschnitt 4.2), die Metallphenylphosphonate mit Mangan, Cobalt und Nickel (Abschnitt 4.3) und die Kupfer(II)-phenylphosphonate (Abschnitt 4.4) beschrieben, sind die zuerst gebildeten, einen höheren Anteil an Ligand besitzenden Verbindungen thermodynamisch weniger stabil und deshalb kinetisch favorisiert. Damit würden diese Reaktionsverläufe der Ostwaldschen Stufenregel entsprechen. Für alle untersuchten Synthesen wurden sehr gradlinige Verläufe gefunden. Die Intensität der Reflexe der Edukte oder Intermediate wurde mit steigender Zeit geringer, während gleichzeitig die Intensität der Reflexe der Produkte zunahm. Für die Reaktionszeiten konnte eine Korrelation mit der Schwingungsfrequenz nachgewiesen werden. Es scheint jedoch eine Minimalkraft notwendig zu sein, damit die Synthesen ablaufen können. So konnte beispielsweise NiPhP4dH nur bei einer Frequenz von 50 Hz dargestellt werden. Für mechanochemische Reaktionen konnte auch die Existenz amorpher Zwischenstufen nachgewiesen werden.^{255,256} Für diese gibt es bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen jedoch keine Hinweise. Basierend auf diesen Ergebnissen ist ein Diffusionsmechanismus, wie er von Ma *et al.* beschrieben wird, der Wahrscheinlichste für alle untersuchten Synthesen. Abbildung 4.62 zeigt einen allgemeinen Reaktionsmechanismus für die mechanochemische Bildung von Metallphenylphosphonaten, wie er in dieser Arbeit gefunden wurde. Es handelt sich um einen mindestens zweistufigen Diffusionsmechanismus. Aus dem Metallacetat und der Phenylphosphonsäure bilden sich im ersten Schritt kristalline Intermediate. Wie beschrieben handelte es

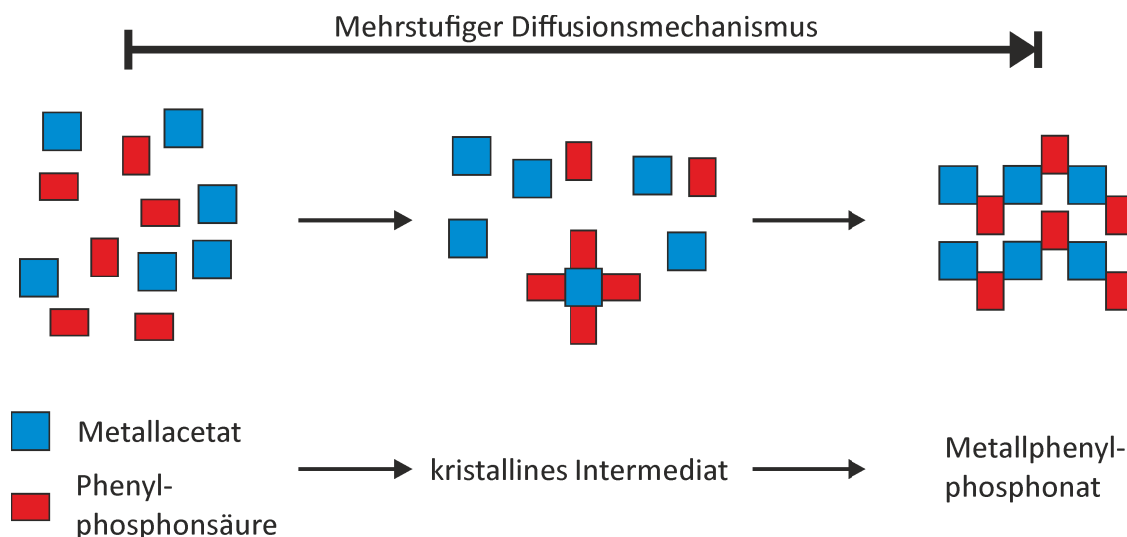


Abbildung 4.62: Schematische Darstellung des allgemeinen Reaktionsmechanismus für die mechanochemische Darstellung von Metallphenylphosphonaten.

sich dabei entweder um das unbekannte Intermediat oder ein Metallphenylphosphonat anderer Zusammensetzung oder beides. Aus diesem Intermediat und eventuellen, nicht reagierten Edukten bildet sich im nächsten Schritt das Produkt, wobei auch die Bildung weiterer Intermediate zuvor beobachtet werden konnte. Für ZnPMGmH konnte derselbe Reaktionsmechanismus gefunden werden, vermutlich mit Zn_3PMG_2 als Intermediat. Es ist demnach möglich, dass der beschriebene Reaktionsmechanismus eine über die Bildung der Metallphenylphosphonate hinausgehende Gültigkeit besitzt.

Die gefundenen Zusammenhängen für kinetisch und thermodynamisch favorisierte Verbindungen sind ähnlich zu den Reaktionsverläufen aus Lösung. Für einen Vergleich ergab sich jedoch das Problem, dass nur wenige Verbindungen sowohl mechanochemisch als auch aus Lösung hergestellt werden konnten. Dies gelang für vier Metallphenylphosphonate durch das Zusammengeben der Edukt-Lösungen bei Raumtemperatur (MPhPmH, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$ und CePhP_2). Die Synthese aus Lösung war jedoch so schnell, dass bereits innerhalb der ersten Sekunden das finale Produkt entstand. Dies konnte über den *in situ* Aufbau für Fällungsreaktionen gefunden werden und wurde für CePhP_2 ausführlich in Abschnitt 4.5 beschrieben. Nur bei dieser Synthese konnte ein Intermediat detektiert werden, allerdings ein anderes als bei der mechanochemischen Synthese. Bei den MPhPmH-Synthesen ist möglicherweise die Lebensdauer der Intermediate bei einer solch schnellen Reaktion zu kurz. Ein Vergleich mit den langsameren, stets durch Intermediatbildung charakterisierten mechanochemischen Reaktionen ist somit nicht möglich. Für die Kupfer(II)-phenylphosphonate konnte gezeigt werden, dass die Tendenzen der relativen Stabilitäten bei mechanochemischen Reaktionen und Fällungsreaktionen ähnlich sind. Es gab jedoch auch erhebliche Unterschiede, so existiert für jede Syntheseart

je ein anderes unbekanntes Intermediat und nicht alle Verbindungen waren mechanochemisch zugänglich. Auch lassen sich mechanochemische Reaktionen sehr gut über das Eduktverhältnis steuern, was zur vollständigen Bildung einer metastabilen Phase führen kann. Auf die Fällungsreaktionen trifft das nicht in diesem Maße zu. Die metastabilen Cadmiumphenylphosphonate CdPhP2 und CdPhP3 wandeln sich durch Rühren in Wasser bspw. in die thermodynamisch stabileren Form CdPhPmH um. Wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, existieren *in situ* Untersuchungen zur hydrothermalen Synthese von Metallphosphonaten. Es konnten ebenfalls kristalline Intermediate nachgewiesen werden, jedoch basierten diese auf dem Einbau kleiner Moleküle in die Kristallstruktur.^{75,93} Auch die Ergebnisse der Synthesen für Metallcarboxymethylphosphonate (Abschnitt 4.7) zeigten bei der Produktbildung deutliche Unterschiede zwischen der mechanochemischen und der hydrothermalen Synthese. Der Diffusionsmechanismus ist eine gute Beschreibung des Reaktionsmechanismus bei der mechanochemischen Synthese von Metallphosphonaten. Trotz einiger Ähnlichkeiten gibt es deutliche Unterschiede zwischen den mechanochemischen Synthesen und den Synthesen aus Lösung. Am deutlichsten wird dies bei der Bildung metastabiler Phasen. Die mechanochemischen Reaktionen scheinen, im Gegensatz zu denen in Lösung, nicht als Gleichgewichtsreaktionen abzulaufen. Bei den hydrothermalen Reaktionen ergeben sich, vermutlich aufgrund des existierenden Drucks, noch deutlichere Unterschiede.

Für mechanisches Legieren werden lokale Temperaturen bis zu mehreren tausend Kelvin angenommen. Makroskopische Temperaturanstiege bis zu 2000 K während des Mahlprozesses konnten für solche Reaktionen nachgewiesen werden.^{237,238} Die *in situ* Untersuchung der Synthese von CdPhP2 mittels Thermographie zeigte deutlich den Einfluss der Reaktionswärme auf die Gesamttemperatur des Systems. Der Temperatureintrag durch den Mahlprozess selbst war kleiner als erwartet. Dies gilt auch für die Bildung von Co-kristallen, welche ebenfalls mit diesem Aufbau untersucht wurden.²²⁶ Mechanismen, wie sie für das mechanische Legieren beschrieben werden, können für metall-organische und organische mechanochemische Reaktionen demnach ausgeschlossen werden.

5 Zusammenfassung

Metallphosphonate zählen zu den metall-organischen Verbindungen und können als Gasspeicher, in der Katalyse, als Protonenleiter, als Korrosionsschutz oder in der magnetischen Kühlung eingesetzt werden. Bislang wurden die Materialien nur aus Lösung hergestellt. Häufig wurden hydrothermale Bedingungen eingesetzt, um kristalline Produkte und Einkristalle zu erzeugen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden (I) erstmalig Metallphosphonate mechanochemisch synthetisiert, (II) 21 neue Strukturen mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie gelöst und (III) die Reaktionsverläufe mittels *in situ* Methoden untersucht.

Die Mechanochemie erwies sich als sehr geeignete Methode, um Metallphosphonate mit verschiedenen Metallen, Liganden und Strukturen darzustellen. Durch Variation des Verhältnisses der Edukte können die Reaktionen gesteuert werden. So können bestimmte Zusammensetzungen gezielt erhalten werden, was auch die Struktur der Verbindung beeinflusst. Die erhaltenen polykristallinen Pulver wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Etliche neue Metallphosphonat-Strukturen konnten mithilfe der erhaltenen Röntgenpulverdiffraktometrie-Daten gelöst werden. Dabei war auch die Aufklärung seltener Struktur motive möglich, wie bspw. molekulare Metallphosphonate. Somit konnte gezeigt werden, dass die Erzeugung von Einkristallen keine Notwendigkeit bei der Strukturlösung von Metallphosphonaten mehr ist. Durch die Resultate existiert nun eine schnelle, einfache und umweltfreundliche Alternative für die Herstellung von Metallphosphonaten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei experimentelle Aufbauten für die *in situ* Untersuchung von Reaktionen entwickelt: (i) für mechanochemische Reaktionen mittels Synchrotron-Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie, (ii) für mechanochemische Reaktionen mittels Thermographie und Raman-Spektroskopie sowie (iii) für Fällungsreaktionen bei Raumtemperatur mittels Synchrotron-Röntgenpulverdiffraktometrie. Durch die erhaltenen Ergebnisse konnten tiefgreifende Einblicke in die Bildungsmechanismen von Metallphosphonaten gewonnen werden. Für die mechanochemische Darstellung von Metallphenylphosphonaten wurde ein mehrstufiger Diffusionsmechanismus gefunden. Die intermediäre Bildung kristalliner Phasen gibt Hinweise darauf, dass die Synthesen der Ostwaldschen Stufenregel folgen. Untersuchungen zur Bildung von Zink-*N*-(phosphonomethyl)glycinat Monohydrat zeigen, dass der gefundene Mecha-

nismus möglicherweise nicht auf Metallphenylphosphonate beschränkt ist. Anhand der thermographischen Messungen wird deutlich, dass die Reaktionswärme einen großen Einfluss auf die Gesamttemperatur des Systems hat. Klassische Erklärungsmodelle für mechanochemische Reaktionen können für die hier untersuchten Systeme ausgeschlossen werden. Untersuchungen zur Bildung von Kupfer(II)-phenylphosphonaten zeigen, dass es bei den mechanochemischen Reaktionen und den Fällungsreaktionen Gemeinsamkeiten hinsichtlich der Bildungstendenzen der verschiedenen Phasen gibt. Dennoch zeigten sich auch deutliche Unterschiede, insbesondere bei der Erzeugung metastabiler Phasen. Bei den mechanochemischen Reaktionen gab es ein hohes Bestreben, alle vorgegebenen Edukte in die neue Struktur einzubauen. Auch die Bildung metastabiler Phasen erfolgte stets vollständig.

Die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse über die Bildungsmechanismen und Strukturen der di- und tetravalenten Metallphosphonate liefern einen wichtigen Beitrag auf dem Weg zur zielgerichteten Darstellung von Metallphosphonaten.

Literaturverzeichnis

- [1] Pienack, N.; Bensch, W. *In-situ*-Verfolgung der Bildung kristalliner Feststoffe. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2062–2083.
- [2] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [3] Yaghi, O. M.; Li, G. M.; Li, H. L. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- [4] Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Ohrstrom, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.
- [5] Lodhia, S.; Turner, A.; Papadaki, M.; Demadis, K. D.; Hix, G. B. Polymorphism, composition, and structural variability in topology in 1D, 2D, and 3D copper phosphonocarboxylate materials. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1811–1822.
- [6] Chen, Z.; Zhou, Y.; Weng, L.; Yuan, C.; Zhao, D. A zeolite-like zinc phosphonocarboxylate framework and its transformation into two- and three-dimensional structures. *Chem. - Asian J.* **2007**, *2*, 1549–1554.
- [7] Ferey, G. Hybrid porous solids: Past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [8] Kitagawa, S.; Kondo, M. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739–1753.
- [9] Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Nogues, M.; Marsolier, G.; Louer, D.; Ferey, G. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot (\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2) \cdot (\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H})_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519–13526.
- [10] Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.

- [11] Rabenau, A. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026–1040.
- [12] Hoskins, B. F.; Robson, R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the $\text{Zn}(\text{CN})_2$ and $\text{Cd}(\text{CN})_2$ structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ and $\text{Cu}^{\text{I}}[4,4',4'',4''']\text{-tetracyanotetraphenylmethane}]\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554.
- [13] Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557.
- [14] James, S. L. et al. Mechanochemistry: Opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413–447.
- [15] Klinowski, J.; Paz, F. A. A.; Silva, P.; Rocha, J. Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321–330.
- [16] Son, W. J.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W. S. Sonochemical synthesis of MOF-5. *Chem. Commun.* **2008**, 6336–6338.
- [17] Ferey, G. Some suggested perspectives for multifunctional hybrid porous solids. *Dalton Trans.* **2009**, 4400–4415.
- [18] Bureekaew, S.; Shimomura, S.; Kitagawa, S. Chemistry and application of flexible porous coordination polymers. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 014108.
- [19] Collins, D. J.; Zhou, H. C. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3154–3160.
- [20] Dinca, M.; Long, J. R. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks with exposed metal sites. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6766–6779.
- [21] Galezowska, J.; Gumienna-Kontecka, E. Phosphonates, their complexes and bio-applications: A spectrum of surprising diversity. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 105–124.
- [22] Alberti, G.; Costantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N. Crystalline $\text{Zr}(\text{R}-\text{PO}_3)_2$ and $\text{Zr}(\text{R}-\text{OPO}_3)_2$ compounds (R =organic radical) - New class of materials having layered structure of zirconium-phosphate type. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1113–1117.

- [23] Poojary, M. D.; Hu, H. L.; Campbell, F. L.; Clearfield, A. Determination of crystal-structures from limited powder data sets - crystal structure of zirconium phenylphosphonate. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1993**, *49*, 996–1001.
- [24] Clearfield, A. *Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2012; pp 1–44.
- [25] Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Mallouk, T. E. Synthesis and structural characterization of a homologous series of divalent-metal phosphonates, $M^{II}(O_3PR) \cdot H_2O$ and $M^{II}(HO_3PR)_2$. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2781–2785.
- [26] Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpen-ny, R. E. P. Inter-ligand reactions: *In situ* formation of new polydentate ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2349–2356.
- [27] Goura, J.; Chandrasekhar, V. Molecular metal phosphonates. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6854–6965.
- [28] Chandrasekhar, V.; Nagarajan, L.; Clerac, R.; Ghosh, S.; Verma, S. A distorted cubic tetranuclear copper(II) phosphonate cage with a double-four-ring-type core. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1067–1073.
- [29] Chandrasekhar, V.; Sasikumar, P.; Boomishankar, R.; Anantharamian, G. Assembly of lipophilic tetranuclear (Cu_4 and Zn_4) molecular metallophosphonates from 2,4,6-triisopropylphenylphosponic acid and pyrazole ligands. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3344–3351.
- [30] Chandrasekhar, V.; Sasikumar, P.; Boomishankar, R. Assembly of tetra-, di and mononuclear molecular cadmium phosphonates using 2,4,6-triisopropylphenylphosponic acid and ancillary ligands. *Dalton Trans.* **2008**, 5189–5196.
- [31] Baskar, V.; Shanmugam, M.; Sanudo, E. C.; Shanmugam, M.; Collison, D.; McIn-nes, E. J. L.; Wei, Q.; Winpenney, R. E. P. Metal cages using a bulky phosphonate as a ligand. *Chem. Commun.* **2007**, 37–39.
- [32] Brechin, E. K.; Coxall, R. A.; Parkin, A.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenney, R. E. P. Polymetallic cobalt and manganese cages with phosphinate and phosphonate ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2700–2703.
- [33] Chandrasekhar, V.; Senapati, T.; Dey, A.; Sañudo, E. C. Rational assembly of soluble copper(II) phosphonates: Synthesis, structure and magnetism of molecular tetranuclear copper(II) phosphonates. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1420–1428.

- [34] Slepokura, K.; Piatkowska, A.; Lis, T. Isomorphous phosphonoacetic acid salts with magnesium(II), manganese(II), cobalt(II), zinc(II) and copper(II). *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 614–621.
- [35] Du, Z. Y.; Huang, J. J.; Xie, Y. R.; Wen, H. R. Two new 1D structures of copper(II) or yttrium(III) phosphonatobenzenesulfonates using 1,10-phenanthroline as auxiliary ligand. *J. Mol. Struct.* **2009**, *919*, 112–116.
- [36] Tripuramallu, B. K.; Kishore, R.; Das, S. K. Synthesis, structural characterization and properties of one-dimensional coordination polymers of cobalt(II)- and nickel(II)-phosphonate complexes with 2,2'-bipyridine as a secondary ligand component: Observation of both *cis* and *trans* conformations of a diphosphonic acid. *Polyhedron* **2010**, *29*, 2985–2990.
- [37] Mao, J. G.; Wang, Z. K.; Clearfield, A. Building layered structures from hydrogen bonded molecular units and 1D metal phosphonate chains: Synthesis, characterization and crystal structures of *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenediamine-bis(methylenephosphonic acid), its Ni(II) and Pb(II) complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4541–4546.
- [38] Colodrero, R. M. P.; Olivera-Pastor, P.; Cabeza, A.; Papadaki, M.; Demadis, K. D.; Aranda, M. A. G. Structural mapping and framework interconversions in 1D, 2D, and 3D divalent metal *R,S*-hydroxyphosphonoacetate hybrids. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 761–768.
- [39] Huang, J.; Liu, P. Y.; Zhu, H.; Bao, S. S.; Zheng, L. M.; Ma, J. Supramolecular isomerism of one-dimensional copper(II) phosphonate and its influence on the magnetic properties. *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 1087–1095.
- [40] Bakhmutova, E. V.; Ouyang, X.; Medvedev, D. G.; Clearfield, A. Cobalt phosphonates: An unusual polymeric cobalt phosphonate containing a clathrated phosphonate anion and a layered bisphosphonate. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7046–7051.
- [41] Svoboda, J.; Zima, V.; Benes, L.; Melanova, K.; Vicek, M. Synthesis and characterization of new calcium phenylphosphonates and 4-carboxyphenylphosphonates. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9968–9976.
- [42] Lin, L.; Zhang, T. J.; Fan, Y. T.; Ding, D. G.; Hou, H. W. Synthesis, crystal structures and characterization of three novel main group metal diphosphonate coordination polymers of Ca(II), Sr(II) and Pb(II) with 1-aminodiphosphonic acid. *J. Mol. Struct.* **2007**, *837*, 107–117.

- [43] Zima, V.; Svoboda, J.; Benes, L.; Melanova, K.; Trchova, M.; Dybal, J. Synthesis and characterization of new strontium 4-carboxyphenylphosphonates. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 929–939.
- [44] Cunningham, D.; Hennelly, P. J. D. Divalent metal phenylphosphonates and phenylarsonates. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 95–102.
- [45] Cao, G.; Hong, H. G.; Mallouk, T. E. Layered metal phosphates and phosphonates: From crystals to monolayers. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 420–427.
- [46] Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U.; Vivani, R. Layered and pillared metal(IV) phosphates and phosphonates. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 291–303.
- [47] Dines, M. B.; Digiacomo, P. M. Derivatized lamellar phosphates and phosphonates of M(IV) ions. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 92–97.
- [48] Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Mallouk, T. E. Structural studies of some new lamellar magnesium, manganese and calcium phosphonates. *Solid State Ionics* **1988**, *26*, 63–69.
- [49] Cao, G.; Lynch, V. M.; Swinnea, J. S.; Mallouk, T. E. Synthesis and structural characterization of layered calcium and lanthanide phosphonate salts. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2112–2117.
- [50] Mahmoudkhani, A. H.; Langer, V. Layered calcium phenylphosphonate: Synthesis and properties. *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 519–525.
- [51] Zhu, H.; Huang, J.; Bao, S. S.; Ren, M.; Zheng, L. M. Racemic metal phosphonates based on 2-phenyl-2-(phosphonomethylamino)acetate. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14075–14080.
- [52] Martin, K. J.; Squattrito, P. J.; Clearfield, A. The crystal and molecular-structure of zinc phenylphosphonate. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 7–9.
- [53] Poojary, D. M.; Zhang, B. L.; Bellinghausen, P.; Clearfield, A. Synthesis and X-ray powder structures of covalently pillared lamellar zinc bis(phosphonates). *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5254–5263.
- [54] Zhu, Y. P.; Ma, T. Y.; Liu, Y. L.; Ren, T. Z.; Yuan, Z. Y. Metal phosphonate hybrid materials: from densely layered to hierarchically nanoporous structures. *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 360–383.

- [55] Clearfield, A. Organically pillared micro- and mesoporous materials. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2801–2810.
- [56] Poojary, D. M.; Zhang, B. L.; Clearfield, A. Pillared layered metal phosphonates. Syntheses and X-ray powder structures of copper and zinc alkylenebis(phosphonates). *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12550–12559.
- [57] Cao, D. K.; Gao, S.; Zheng, L. M. Syntheses, structure and magnetic properties of pillared layered diphosphonates: $M_2(O_3PC_6H_4PO_3)(H_2O)_2$ ($M=Co^{II}$, Ni^{II}). *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2311–2315.
- [58] Riou, D.; Roubeau, O.; Ferey, G. Composite microporous compounds. Part I: Synthesis and structure determination of two new vanadium alkylidiphosphonates (MIL-2 and MIL-3) with three-dimensional open frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *23*, 23–31.
- [59] Maeda, K. Metal phosphonate open-framework materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 47–55.
- [60] Colodrero, R. M. P.; Papathanasiou, K. E.; Stavgianoudaki, N.; Olivera-Pastor, P.; Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G.; Leon-Reina, L.; Sanz, J.; Sobrados, I.; Choquesillo-Lazarte, D.; Garcia-Ruiz, J. M.; Atienzar, P.; Rey, F.; Demadis, K. D.; Cabeza, A. Multifunctional luminescent and proton-conducting lanthanide carboxyphosphonate open-framework hybrids exhibiting crystalline-to-amorphous-to-crystalline transformations. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3780–3792.
- [61] Drumel, S.; Janvier, P.; Barboux, P.; Bujolidoeuff, M.; Bujoli, B. Synthesis, structure, and reactivity of some functionalized zinc and copper(II) phosphonates. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 148–156.
- [62] Chu, W.; Zhu, Y. Y.; Sun, Z. G.; Jiao, C. Q.; Li, J.; Sun, S. H.; Tian, H.; Zheng, M. J. Zinc(II) and cadmium(II) carboxyphosphonates with a 3D pillared-layered structure: Synthesis, crystal structures, high thermal stabilities and luminescent properties. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 623–631.
- [63] Lebideau, J.; Payen, C.; Palvadeau, P.; Bujoli, B. Preparation, structure, and magnetic properties of copper(II) phosphonates. β - $Cu^{II}(CH_3PO_3)_3$, an original three-dimensional structure with a channel-type arrangement. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4885–4890.
- [64] Lohse, D. L.; Sevov, S. C. $Co_2(O_3P-CH_2-PO_3) \cdot H_2O$: A novel microporous diphosphonate with an inorganic framework and hydrocarbon-lined hydrophobic channels. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1619–1621.

- [65] LaDuca, R.; Rose, D.; DeBord, J. R. D.; Haushalter, R. C.; Oconnor, C. J.; Zubieta, J. Three-dimensional metal piperazinyldiphosphonate phases with ellipsoidal cavities defined by 44-membered rings: Crystal structures of $[M(O_3PCH_2NH(C_2H_4)_2NHCH_2PO_3) \cdot H_2O]$, $M = Mn$ and Co . *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 408–412.
- [66] Demadis, K. D.; Panera, A.; Anagnostou, Z.; Varouhas, D.; Kirillov, A. M.; Cisarova, I. Disruption of “coordination polymer” architecture in Cu^{2+} bis-phosphonates and carboxyphosphonates by use of 2,2'-bipyridine as auxiliary ligand: Structural variability and topological analysis. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4480–4489.
- [67] Taylor, J. M.; Mahmoudkhani, A. H.; Shimizu, G. K. H. A tetrahedral organophosphonate as a linker for a microporous copper framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 795–798.
- [68] Sen, R.; Saha, D.; Mal, D.; Brandao, P.; Rogez, G.; Lin, Z. Synthesis, structural aspects and catalytic performance of a tetrahedral cobalt phosphonate framework. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5020–5026.
- [69] Demadis, K. D.; Papadaki, M.; Raptis, R. G.; Zhao, H. 2D and 3D alkaline earth metal carboxyphosphonate hybrids: Anti-corrosion coatings for metal surfaces. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 679–683.
- [70] Maniam, P.; Stock, N. *Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2012; pp 87–106.
- [71] Cabeza, A.; Aranda, M. A. G. *Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2012; pp 107–132.
- [72] Yang, B. P.; Mao, J. G. Homochiral cobalt(II) and strontium(II) amino-carboxylate-phosphonate hybrids. *J. Mol. Struct.* **2007**, *830*, 78–84.
- [73] Colodrero, R. M. P.; Cabeza, A.; Olivera-Pastor, P.; Papadaki, M.; Rius, J.; Choquesillo-Lazarte, D.; García-Ruiz, J. M.; Demadis, K. D.; Aranda, M. A. G. Common structural features in calcium hydroxyphosphonoacetates. A high-throughput screening. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1713–1722.
- [74] Murugavel, R.; Davis, P.; Walawalkar, M. G. First examples of metal cyclohexylphosphonates: Influence of the choice of synthetic route on the product. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2806–2811.

- [75] Feyand, M.; Hubner, A.; Rothkirch, A.; Wragg, D. S.; Stock, N. Copper phosphonatoethanesulfonates: Temperature dependent *in situ* energy dispersive X-ray diffraction study and influence of the pH on the crystal structures. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12540–12547.
- [76] Stavgianoudaki, N.; Papathanasiou, K. E.; Colodrero, R. M. P.; Choquesillo-Lazarte, D.; Garcia-Ruiz, J. M.; Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Demadis, K. D. Crystal engineering in confined spaces. A novel method to grow crystalline metal phosphonates in alginate gel systems. *Crystengcomm* **2012**, *14*, 5385–5389.
- [77] Stock, N.; Bein, T. High-throughput synthesis of phosphonate based inorganic-organic hybrid compounds under hydrothermal conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 749–752.
- [78] Stock, N. High-throughput investigations employing solvothermal syntheses. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287–295.
- [79] Stock, N.; Bein, T. High-throughput investigation of metal carboxyarylphosphonate hybrid compounds. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1384–1391.
- [80] Bauer, S.; Stock, N. Implementation of a temperature-gradient reactor system for high-throughput investigation of phosphonate-based inorganic-organic hybrid compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6857–6860.
- [81] Demadis, K. D.; Stavgianoudaki, N. *Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2012; pp 438–492.
- [82] Miller, S. R.; Pearce, G. M.; Wright, P. A.; Bonino, F.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Margiolaki, I.; Guillou, N.; Feerey, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L. Structural transformations and adsorption of fuel-related gases of a structurally responsive nickel phosphonate metal-organic framework, Ni-STA-12. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15967–15981.
- [83] Dutta, A.; Patra, A. K.; Bhaumik, A. Porous organic-inorganic hybrid nickel phosphonate: Adsorption and catalytic applications. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *155*, 208–214.
- [84] Liu, Y. P.; Guo, S. X.; Bond, A. M.; Zhang, J.; Du, S. W. Cobalt(II) phosphonate coordination polymers: Synthesis, characterization and application as oxygen evolution electrocatalysts in aqueous media and water-saturated hydrophobic 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid. *Electrochim. Acta* **2013**, *101*, 201–208.

- [85] Alberti, G.; Casciola, M.; Palombari, R.; Peraio, A. Protonic conductivity of layered zirconium phosphonates containing $-\text{SO}_3\text{H}$ groups. II. AC conductivity of zirconium alkyl-sulphophenyl phosphonates in the range 100–200°C, in the presence or absence of water vapour. *Solid State Ionics* **1992**, *58*, 339–344.
- [86] Taylor, J. M.; Mah, R. K.; Moudrakovski, I. L.; Ratcliffe, C. I.; Vaidhyanathan, R.; Shimizu, G. K. H. Facile proton conduction via ordered water molecules in a phosphonate metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14055–14057.
- [87] Agmon, N. The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 456–462.
- [88] Colodrero, R. M. P.; Olivera-Pastor, P.; Losilla, E. R.; Hernandez-Alonso, D.; Aranda, M. A. G.; Leon-Reina, L.; Rius, J.; Demadis, K. D.; Moreau, B.; Villamin, D.; Palomino, M.; Rey, F.; Cabeza, A. High proton conductivity in a flexible, cross-linked, ultramicroporous magnesium tetrakisphosphate hybrid framework. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7689–7698.
- [89] Warburg, E. Magnetische Untersuchungen. *Ann. Phys.* **1881**, *249*, 141–164.
- [90] Zheng, Y.-Z.; Evangelisti, M.; Winpenny, R. E. P. Large magnetocaloric effect in a Wells–Dawson type $\{\text{Ni}_6\text{Gd}_6\text{P}_6\}$ cage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3692–3695.
- [91] Zheng, Y.-Z.; Pineda, E. M.; Helliwell, M.; Winpenny, R. E. P. $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Gd}^{\text{III}}$ phosphonate cages with a large magnetocaloric effect. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 4161–4165.
- [92] Pineda, E. M.; Tuna, F.; Zheng, Y.-Z.; Winpenny, R. E. P.; McInnes, E. J. L. Wells–Dawson cages as molecular refrigerants. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13702–13707.
- [93] Schmidt, C.; Feyand, M.; Rothkirch, A.; Stock, N. High-throughput and *in situ* EDXRD investigation on the formation of two new metal aminoethylphosphonates - $\text{Ca}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ and $\text{Ca}(\text{OH})(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Solid State Chem.* **2012**, *188*, 44–49.
- [94] Engelke, L.; Schaefer, M.; Schur, M.; Bensch, W. *In situ* X-ray diffraction studies of the crystallization of layered manganese thioantimonates(III) under hydrothermal conditions. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1383–1390.
- [95] Heinicke, G. *Tribochemistry*; Akademie-Verlag: Berlin, 1986.

- [96] Takacs, L. Quicksilver from cinnabar: The first documented mechanochemical reaction? *JOM* **2000**, *52*, 12–13.
- [97] Takacs, L. The historical development of mechanochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7649–7659.
- [98] Ostwald, W. *Handbuch der Allgemeinen Chemie, Band 1*; Akademische Verlagsgesellschaft mbH.: Leipzig, 1919; pp 70–77.
- [99] Boldyreva, E. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: What is similar, what is different? *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7719–7738.
- [100] Balaz, P. et al. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7571–7637.
- [101] Smekal, A. Ritzvorgang und molekulare Festigkeit. *Naturwissenschaften* **1942**, *30*, 224–225.
- [102] Butyagin, P. Y. Kinetics and nature of mechanochemical reactions. *Russ. Chem. Rev.* **1971**, *40*, 901–915.
- [103] Boldyrev, V. V.; Tkacova, K. Mechanochemistry of solids: Past, present, and prospects. *J. Mater. Synth. Process.* **2000**, *8*, 121–132.
- [104] Bowden, F. P.; Yoffe, A. *Initiation and growth of explosion in liquids and solids*; Cambridge University Press: Cambridge, 1952.
- [105] Bowden, F. P.; Yoffe, A. *Fast reactions in solids*; Butterworths Scientific Publications: London, 1958.
- [106] Bowden, F. P.; Tabor, D. *The friction and lubrication of solids*; Clarendon Press: Oxford, 1958.
- [107] Thiessen, P. A.; Meyer, K.; Heinicke, G. *Grundlagen der Tribochemie*; Akademie-Verlag: Berlin, 1967.
- [108] Balaz, P. *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2008; pp 1–102.
- [109] Boldyrev, V.; Boldyreva, E. *Mechanochemistry of interfaces*; Mechanical Alloying; 1992; Vol. 88; pp 711–714.
- [110] Fan, L. T.; Chen, Y. M.; Lai, F. S. Recent developments in solids mixing. *Powder Technol.* **1990**, *61*, 255–287.

- [111] Shan, N.; Toda, F.; Jones, W. Mechanochemistry and co-crystal formation: effect of solvent on reaction kinetics. *Chem. Commun.* **2002**, 2372–2373.
- [112] Friscic, T.; Childs, S. L.; Rizvi, S. A. A.; Jones, W. The role of solvent in mechanochemical and sonochemical cocrystal formation: A solubility-based approach for predicting cocrystallisation outcome. *Crystengcomm* **2009**, *11*, 418–426.
- [113] Boldyrev, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 177–189.
- [114] Myz, S. A.; Shakhtshneider, T. P.; Tumanov, N. A.; Boldyreva, E. V. Preparation and studies of the co-crystals of meloxicam with carboxylic acids. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 1798–1809.
- [115] Fucke, K.; Myz, S. A.; Shakhtshneider, T. P.; Boldyreva, E. V.; Griesser, U. J. How good are the crystallisation methods for co-crystals? A comparative study of piroxicam. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1969–1977.
- [116] Friscic, T. Supramolecular concepts and new techniques in mechanochemistry: Cocrystals, cages, rotaxanes, open metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3493–3510.
- [117] Bowmaker, G. A.; Hanna, J. V.; Hart, R. D.; Skelton, B. W.; White, A. H. The role of short-range diffusion in solvent-assisted mechanochemical synthesis of metal complexes. *Dalton Trans.* **2008**, 5290–5292.
- [118] Bowmaker, G. A.; Hanna, J. V.; Skelton, B. W.; White, A. H. Solvent-assisted solid-state synthesis: Separating the chemical from the mechanical in mechanochemical synthesis. *Chem. Commun.* **2009**, 2168–2170.
- [119] Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *Crystengcomm* **2006**, *8*, 211–214.
- [120] Braga, D.; Giaffreda, S. L.; Grepioni, F.; Chierotti, M. R.; Gobetto, R.; Palladino, G.; Polito, M. Solvent effect in a “solvent free” reaction. *Crystengcomm* **2007**, *9*, 879–881.
- [121] Boldyrev, V. V. Hydrothermal reactions under mechanochemical action. *Powder Technol.* **2002**, *122*, 247–254.
- [122] Kosova, N. V.; Khabibullin, A. K.; Boldyrev, V. V. Hydrothermal reactions under mechanochemical treating. *Solid State Ionics* **1997**, *101*, 53–58.

- [123] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 1–184.
- [124] Kharatyan, S. L.; Merzhanov, A. G. Coupled SHS Reactions as a useful tool for synthesis of materials: An overview. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* **2012**, *21*, 59–73.
- [125] Gerasimov, K. B.; Boldyrev, V. V. On mechanism of new phases formation during mechanical alloying of Ag-Cu, Al-Ge and Fe-Sn systems. *Mater. Res. Bull.* **1996**, *31*, 1297–1305.
- [126] Friscic, T.; Halasz, I.; Beldon, P. J.; Belenguer, A. M.; Adams, F.; Kimber, S. A. J.; Honkimaki, V.; Dinnebier, R. E. Real-time and *in situ* monitoring of mechanochemical milling reactions. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 66–73.
- [127] Halasz, I.; Kimber, S. A. J.; Beldon, P. J.; Belenguer, A. M.; Adams, F.; Honkimaki, V.; Nightingale, R. C.; Dinnebier, R. E.; Friscic, T. *In situ* and real-time monitoring of mechanochemical milling reactions using synchrotron X-ray diffraction. *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 1718–1729.
- [128] Fuentes, A. F.; Takacs, L. Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 598–611.
- [129] Tanaka, K.; Toda, F. Solvent-free organic synthesis. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1025–1074.
- [130] Takacs, L. The mechanochemical reduction of AgCl with metals. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *90*, 81–84.
- [131] Arceo, L. D. B.; Cruz-Rivera, J. J.; Cabanas-Moreno, J. G.; Tsuchiya, K.; Umemoto, M.; Calderon, H. In *Metastable, mechanically alloyed and nanocrystalline materials, Pts 1 and 2*; Eckert, J., Schlorb, H., Schultz, L., Eds.; Materials Science Forum; 2000; Vol. 343-3; pp 641–646.
- [132] Karolus, M.; Jartych, E.; Oleszak, D. Structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Mo alloys prepared by mechanosynthesis. *Acta Phys. Pol., A* **2002**, *102*, 253–258.
- [133] Mushove, T.; Chikwanda, H.; Machio, C.; Ndlovu, S. In *Light metals technology 2009*; Dargusch, M. S., Keay, S. M., Eds.; Materials Science Forum; 2009; Vol. 618-619; pp 517–520.

- [134] Rojas-Chavez, H.; Diaz-de la Torre, S.; Jaramillo-Vigueras, D.; Plascencia, G. PbTe mechanosynthesis from PbO and Te. *J. Alloys Compd.* **2009**, *483*, 275–278.
- [135] Farahbakhsh, I.; Tabaian, S. H.; Vahdati, J. In *Advances in materials and processing technologies, Pts 1 and 2*; Hashmi, M. S. J., Yilbas, B. S., Naher, S., Eds.; Adv. Mater. Res.; 2010; Vol. 83-86; pp 36–40.
- [136] Tojo, T.; Zhang, Q. W.; Saito, F. Mechanochemical synthesis of rutile-type CrMO_4 ($M = \text{V}, \text{Sb}$) and their solid solutions. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 433–437.
- [137] Tojo, T.; Zhang, Q. W.; Saito, F. Mechanochemical synthesis of rare earth orthovanadates from R_2O_3 ($R = \text{rare earth elements}$) and V_2O_5 powders. *J. Alloys Compd.* **2007**, *427*, 219–222.
- [138] Ye, G. T.; Troczynski, T. Mechanochemical activation-assisted low-temperature synthesis of CaZrO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 287–290.
- [139] Gajovic, A.; Djerdj, I.; Furic, K.; Schlogl, R.; Su, D. S. Preparation of nanostructured ZrTiO_4 by solid state reaction in equimolar mixture of TiO_2 and ZrO_2 . *Cryst. Res. Technol.* **2006**, *41*, 1076–1081.
- [140] Celikovic, A.; Kandic, L.; Zdujic, M.; Uskokovic, D. In *Research Trends in Contemporary Materials Science*; Uskokovic, D. P., Milonjic, S. K., Rakovic, D. I., Eds.; Materials Science Forum; 2007; Vol. 555; pp 279–284.
- [141] Tsuzuki, T.; McCormick, P. G. Synthesis of Cr_2O_3 nanoparticles by mechanochemical processing. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 2795–2801.
- [142] Dutkova, E.; Balaz, P.; Pourghahramani, P. CdS nanoparticles mechanochemically synthesized in a high-energy mill. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2009**, *11*, 2102–2107.
- [143] Lin, C. K.; Chen, C. Y.; Lee, P. Y.; Chan, C. C. In *Prism 6: Sixth pacific rim international conference on advanced materials and processing, Pts 1-3*; Chang, Y. W., Kim, N. J., Lee, C. S., Eds.; Materials Science Forum; 2007; Vol. 561-565; pp 2099–2102.
- [144] Calka, A. Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 1568–1569.
- [145] Kano, J.; Jenfeng, L.; Kang, I. C.; Tongamp, W.; Kobayashi, E.; Saito, F. Preparation of GaN powder by mechanochemical treatment of gallium under ammonia gas environment. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 900–901.

- [146] Sun, Y.; Yao, B.; He, Q.; Su, F.; Wang, H. Z. Synthesis and formation mechanism of cubic ZrN nanopowders by mechanochemical reaction of ZrCl_4 and Li_3N . *J. Alloys Compd.* **2009**, *479*, 599–602.
- [147] Gocheva, I. D.; Nishijima, M.; Doi, T.; Okada, S.; Yamaki, J.; Nishida, T. Mechanochemical synthesis of NaMF_3 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$) and their electrochemical properties as positive electrode materials for sodium batteries. *J. Power Sources* **2009**, *187*, 247–252.
- [148] Pawelke, R. H.; Felderhoff, M.; Weidenthaler, C.; Bogdanovic, B.; Schuth, F. Mechanochemical synthesis of ternary potassium transition metal chlorides. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 265–270.
- [149] McNamara, D. P.; Childs, S. L.; Giordano, J.; Iarriccio, A.; Cassidy, J.; Shet, M. S.; Mannion, R.; O'Donnell, E.; Park, A. Use of a glutaric acid cocrystal to improve oral bioavailability of a low solubility API. *Pharm. Res.* **2006**, *23*, 1888–1897.
- [150] Good, D. J.; Rodriguez-Hornedo, N. Solubility advantage of pharmaceutical cocrystals. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2252–2264.
- [151] Balema, V. P.; Wiench, J. W.; Pruski, M.; Pecharsky, V. K. Mechanically induced solid-state generation of phosphorus ylides and the solvent-free Wittig reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6244–6245.
- [152] Kaupp, G.; Naimi-Jamal, M. R.; Schmeyers, J. Solvent-free Knoevenagel condensations and Michael additions in the solid state and in the melt with quantitative yield. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3753–3760.
- [153] Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon-carbon coupling: a critical overview. Part 1: The Heck reaction. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11771–11835.
- [154] Fulmer, D. A.; Shearouse, W. C.; Medonza, S. T.; Mack, J. Solvent-free Sonogashira coupling reaction via high speed ball milling. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1821–1825.
- [155] Nichols, P. J.; Raston, C. L.; Steed, J. W. Engineering of porous pi-stacked solids using mechanochemistry. *Chem. Commun.* **2001**, 1062–1063.
- [156] Ohshita, T.; Nakajima, D.; Tsukamoto, A.; Tsuchiya, N.; Isobe, T.; Senna, M.; Yoshioka, N.; Inoue, H. Role of molecular strain on the solid-state synthesis of coordination compounds from iron(II) chloride tetrahydrate and 1,10-phenanthroline under mechanical stress. *Ann. Chim. Sci. Matér.* **2002**, *27*, 91–101.

- [157] Xin, X. Q.; Zheng, L. M. Solid state reactions of coordination compounds at low heating temperatures. *J. Solid State Chem.* **1993**, *106*, 451–460.
- [158] Yuan, W.; Friščić, T.; Apperley, D.; James, S. High reactivity of metal–organic frameworks under grinding conditions: Parallels with organic molecular materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3916–3919.
- [159] Friscic, T.; Reid, D. G.; Halasz, I.; Stein, R. S.; Dinnebier, R. E.; Duer, M. J. Ion- and liquid-assisted grinding: Improved mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks reveals salt inclusion and anion templating. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 712–715.
- [160] Etter, M.; Dinnebier, R. E. A Century of powder diffraction: A brief history. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 3015–3028.
- [161] Friedrich, W.; Knipping, P.; Laue, M. v. *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*; Verlag der Königlich-Bayerischen Akademie der Wissenschaften: München, 1912.
- [162] Friedrich, W. A new interference occurrence with X-radiation. *Phys. Z.* **1913**, *14*, 317–319.
- [163] Nishikawa, S.; Ono, S. Transmission of X-Rays through fibrous, lamellar and granular substances. *Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc.* **1913**, *7*, 131–138.
- [164] Bragg, W. L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1913**, *17*, 43–57.
- [165] Debye, P.; Scherrer, P. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. *Nachr. Ges. Wiss. Goettingen, Math.-Phys. Kl.* **1916**, 1–15.
- [166] Hull, A. W. A new method of X-ray crystal analysis. *Phys. Rev.* **1917**, *10*, 661–696.
- [167] Hull, A. W. A new method of chemical analysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 1168–1175.
- [168] Rietveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- [169] Röntgen, W. C. Über eine neue Art von Strahlen. *Annalen der Physik* **1898**, *300*, 1–11.

- [170] Pecharsky, V.; Zavalij, P. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, second edition*; Springer US: New York City, 2009; pp 107–132.
- [171] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*; Vieweg + Teubner Verlag: Wiesbaden, 2007; pp 14–24.
- [172] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*; Vieweg + Teubner Verlag: Wiesbaden, 2007; pp 25–42.
- [173] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*; Vieweg + Teubner Verlag: Wiesbaden, 2007; pp 43–48.
- [174] Langford, J. I.; Louer, D. Powder diffraction. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 131–234.
- [175] Parrish, W.; Huang, T. C. Accuracy and precision of intensities in X-ray polycrystalline diffraction. *Adv. X-Ray Anal.* **1983**, *26*, 35–44.
- [176] Chernyshev, V. V. Structure determination from powder diffraction. *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 2273–2292.
- [177] Koch, E. In *International tables for crystallography volume c: Mathematical, physical and chemical tables*; Prince, E., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2004; pp 2–5.
- [178] Harris, K. D. M.; Cheung, E. Y. How to determine structures when single crystals cannot be grown: Opportunities for structure determination of molecular materials using powder diffraction data. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 526–538.
- [179] Visser, J. W. A fully automatic program for finding unit cell from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89–95.
- [180] Werner, P. E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367–370.
- [181] Boulton, A.; Louer, D. Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 987–993.
- [182] Coelho, A. Indexing of powder diffraction patterns by iterative use of singular value decomposition. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 86–95.

- [183] de Wolff, P. M. A simplified criterion for reliability of a powder pattern indexing. *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, *1*, 108–113.
- [184] Smith, G. S.; Snyder, R. L. F_N - A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 60–65.
- [185] Markvardsen, A. J.; David, W. I. F.; Johnson, J. C.; Shankland, K. A probabilistic approach to space-group determination from powder diffraction data. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2001**, *57*, 47–54.
- [186] Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447–452.
- [187] Pawley, G. S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 357–361.
- [188] Wilson, C. C.; Wadsworth, J. W. Crystal structure determination from low-resolution X-ray powder diffraction data. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *46*, 258–262.
- [189] Giacovazzo, C. Direct methods and powder data: State of the art and perspectives. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1996**, *52*, 331–339.
- [190] Rius, J.; Miravittles, C. An automated full-symmetry patterson search method. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 261–264.
- [191] Harris, K. D. M.; Tremayne, M.; Kariuki, B. M. Contemporary advances in the use of powder X-ray diffraction for structure determination. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1626–1651.
- [192] Coelho, A. A. Whole-profile structure solution from powder diffraction data using simulated annealing. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 899–908.
- [193] Oszlanyi, G.; Suto, A. Ab initio structure solution by charge flipping. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2004**, *60*, 134–141.
- [194] Heegn, H. Mills as mechano-reactors. *Chem. Ing. Tech.* **2001**, *73*, 1529–1539.
- [195] Erdemir, D.; Lee, A. Y.; Myerson, A. S. Nucleation of crystals from solution: Classical and two-step models. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 621–629.
- [196] Schuth, F.; Bussian, P.; Agren, P.; Schunk, S.; Linden, M. Techniques for analyzing the early stages of crystallization reactions. *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 801–808.

- [197] Sear, R. P. The non-classical nucleation of crystals: Microscopic mechanisms and applications to molecular crystals, ice and calcium carbonate. *Int. Mater. Rev.* **2012**, *57*, 328–356.
- [198] Gebauer, D.; Colfen, H. Prenucleation clusters and non-classical nucleation. *Nano Today* **2011**, *6*, 564–584.
- [199] Ostwald, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper: Übersättigung und Überkaltung. *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289–330.
- [200] Noorduyn, W.; Vlieg, E.; Kellogg, R.; Kaptein, B. From Ostwald ripening to single chirality. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*.
- [201] Niederberger, M.; Cölfen, H. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. *PCCP* **2006**, *8*, 3271–3287.
- [202] Nyvlt, J. The Ostwald rule of stages. *Cryst. Res. Technol.* **1995**, *30*, 443–449.
- [203] Zhang, Y. P.; Clearfield, A. Synthesis, crystal structures, and coordination intercalation behavior of two copper phosphonates. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2821–2826.
- [204] Cockcroft, J. K.; Fitch, A. N. *Powder diffraction: Theory and practice*; The Royal Society of Chemistry, 2008; pp 20–57.
- [205] Willmott, P. R. et al. The materials science beamline upgrade at the Swiss Light Source. *J. Synchrotron Radiat.* **2013**, *20*, 667–682.
- [206] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*; Vieweg + Teubner Verlag: Wiesbaden, 2007; pp 93–128.
- [207] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*; Vieweg + Teubner Verlag: Wiesbaden, 2007; pp 229–231.
- [208] Als-Nielsen, J.; McMorrow, D. *Elements of Modern X-ray Physics*; John Wiley & Sons, Inc., 2011; pp 239–273.
- [209] Bunker, G. *Introduction to XAFS: A practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy*; Cambridge University Press: Cambridge, 2010.
- [210] Hardacre, C. Application of EXAFS to molten salts and ionic liquid technology. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2005**, *35*, 29–49.

-
- [211] Riesemeier, H.; Ecker, K.; Gorner, W.; Muller, B. R.; Radtke, M.; Krumrey, M. Layout and first XRF applications of the BAMline at BESSY II. *X-Ray Spectrom.* **2005**, *34*, 160–163.
- [212] Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- [213] Raman, C. V. The Raman effect. Investigation of molecular structure by light scattering. *Trans. Faraday Soc.* **1929**, *25*, 781–792.
- [214] Esen, C.; Surbek, M.; Baer, S.; Ostendorf, A. Raman-Spektroskopie an einzelnen levitierten Partikeln. *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 2059–2071.
- [215] Long, D. A. *The raman effect*; John Wiley & Sons: New York, 2002.
- [216] Kolb, U.; Gorelik, T.; Kubel, C.; Otten, M. T.; Hubert, D. Towards automated diffraction tomography: Part I - Data acquisition. *Ultramicroscopy* **2007**, *107*, 507–513.
- [217] Mugnaioli, E.; Kolb, U. Applications of automated diffraction tomography (ADT) on nanocrystalline porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *166*, 93–101.
- [218] Zhang, D. L.; Oleynikov, P.; Hovmoller, S.; Zou, X. D. Collecting 3D electron diffraction data by the rotation method. *Z. Kristallogr.* **2010**, *225*, 94–102.
- [219] Kolb, U.; Gorelik, T.; Otten, M. T. Towards automated diffraction tomography. Part II - Cell parameter determination. *Ultramicroscopy* **2008**, *108*, 763–772.
- [220] Ebel, S. CHN-Analytik: Grundlagen — Möglichkeiten — Automatisierung. *Frese-nius' Z. Anal. Chem.* **1973**, *264*, 16–28.
- [221] Hozumi, K. Some recent approaches to micro and ultramicro elemental organic-analysis. *Anal. Sci.* **1993**, *9*, 167–177.
- [222] Paris, O.; Li, C. H.; Siegel, S.; Weseloh, G.; Emmerling, F.; Riesemeier, H.; Erko, A.; Fratzl, P. A new experimental station for simultaneous X-ray microbeam scanning for small- and wide-angle scattering and fluorescence at BESSY II. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, S466–S470.
- [223] Hammersley, A. P.; Svensson, S. O.; Hanfland, M.; Fitch, A. N.; Hausermann, D. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Res.* **1996**, *14*, 235–248.

- [224] Wilke, M.; Klimakow, M.; Rademann, K.; Emmerling, F. Fast and efficient synthesis of a host guest system: a mechanochemical approach. *Crystengcomm* **2016**, *18*, 1096–1100.
- [225] Batzdorf, L.; Fischer, F.; Wilke, M.; Wenzel, K.-J.; Emmerling, F. Direct *in situ* investigation of milling reactions using combined X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1799–1802.
- [226] Kulla, H.; Wilke, M.; Fischer, F.; Röllig, M.; Maierhofer, C.; Emmerling, F. Warming up for mechanosynthesis - temperature development in ball mills during synthesis. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1664–1667.
- [227] Wilke, M.; Kabelitz, A.; Gorelik, T. E.; Buzanich, A. G.; Reinholz, U.; Kolb, U.; Rademann, K.; Emmerling, F. The crystallisation of copper(II) phenylphosphonates. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17453–17463.
- [228] Wilke, M.; Batzdorf, L.; Fischer, F.; Rademann, K.; Emmerling, F. Cadmium phenylphosphonates: Preparation, characterisation and *in situ* investigation. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 36011–36019.
- [229] Cao, G.; Lynch, V. M.; Yacullo, L. N. Synthesis, structural characterization, and intercalation chemistry of 2 layered cadmium organophosphonates. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1000–1006.
- [230] David, W. I. F.; Shankland, K.; van de Streek, J.; Pidcock, E.; Motherwell, W. D. S.; Cole, J. C. DASH: A program for crystal structure determination from powder diffraction data. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 910–915.
- [231] Nolze, G.; Kraus, W. PowderCell 2.0 for Windows. *Powder Diffr.* **1998**, *13*, 256–259.
- [232] Corbridge, D. E. C. *The structural chemistry of phosphorus*; Elsevier: Amsterdam, 1974.
- [233] Ma, X. H.; Yuan, W. B.; Bell, S. E. J.; James, S. L. Better understanding of mechanochemical reactions: Raman monitoring reveals surprisingly simple 'pseudo-fluid' model for a ball milling reaction. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1585–1587.
- [234] Lewis, D. W.; Ruiz-Salvador, A. R.; Gomez, A.; Rodriguez-Albelo, L. M.; Couder, F. X.; Slater, B.; Cheetham, A. K.; Mellot-Draznieks, C. Zeolitic imidazole frameworks: Structural and energetics trends compared with their zeolite analogues. *Crystengcomm* **2009**, *11*, 2272–2276.

- [235] Halasz, I.; Friscic, T.; Kimber, S. A. J.; Uzarevic, K.; Puskaric, A.; Mottillo, C.; Julien, P.; Strukil, V.; Honkimaki, V.; Dinnebier, R. E. Quantitative *in situ* and real-time monitoring of mechanochemical reactions. *Faraday Discuss.* **2014**, *170*, 203–221.
- [236] Beldon, P. J.; Fabian, L.; Stein, R. S.; Thirumurugan, A.; Cheetham, A. K.; Friscic, T. Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9640–9643.
- [237] Deidda, C.; Delogu, F.; Cocco, G. *In situ* characterisation of mechanically-induced self-propagating reactions. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 5315–5318.
- [238] Manai, G.; Delogu, F.; Schiffini, L.; Cocco, G. Mechanically induced self-propagating combustions: Experimental findings and numerical simulation results. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 5319–5324.
- [239] Wilke, M.; Buzanich, A. G.; Reinholz, U.; Rademann, K.; Emmerling, F. The structure and *in situ* synthesis investigation of isomorphous mononuclear molecular metal phenylphosphonates. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9460–9467.
- [240] Salami, T. O.; Fan, X.; Zavalij, P. Y.; Oliver, S. R. J. Hydrothermal synthesis and characterization of a layered cobalt phenylphosphonate, $\text{Co}(\text{PhPO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. *Dalton Trans.* **2006**, 1574–1578.
- [241] Bauer, E. M.; Bellitto, C.; Righini, G.; Colapietro, M.; Portalone, G.; Drillon, M.; Rabu, P. Comparison of the structure and magnetic order in a series of layered Ni(II) organophosphonates, $\text{Ni}[(\text{RPO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 , $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$). *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10945–10952.
- [242] Altomare, A.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R.; Corriero, N.; Falcicchio, A. EXPO2013: A kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1231–1235.
- [243] Trask, A. V.; van de Streek, J.; Motherwell, W. D. S.; Jones, W. Achieving polymorphic and stoichiometric diversity in cocrystal formation: Importance of solid-state grinding, powder X-ray structure determination, and seeding. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 2233–2241.
- [244] Karki, S.; Friscic, T.; Jones, W. Control and interconversion of cocrystal stoichiometry in grinding: Stepwise mechanism for the formation of a hydrogen-bonded cocrystal. *Crystengcomm* **2009**, *11*, 470–481.

- [245] Bowmaker, G. A. Solvent-assisted mechanochemistry. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 334–348.
- [246] Bellitto, C.; Federici, F.; Altomare, A.; Rizzi, R.; Ibrahim, S. A. Synthesis, X-ray powder structure, and magnetic properties of the new, weak ferromagnet iron(II) phenylphosphonate. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1803–1808.
- [247] Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, program for the solution of crystal structures*; Universität Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [248] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, program for crystal structure refinement*; Universität Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [249] Welberry, T. R. *Diffuse X-ray scattering and models of disorder*; Oxford University Press: Oxford, 2004.
- [250] Sherrill, C. D.; Takatani, T.; Hohenstein, E. G. An assessment of theoretical methods for nonbonded interactions: Comparison to complete basis set limit coupled-cluster potential energy curves for the benzene dimer, the methane dimer, benzene-methane, and benzene-H₂S. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10146–10159.
- [251] Stock, N.; Frey, S. A.; Stucky, G. D.; Cheetham, A. K. Synthesis and characterization of two manganese phosphonocarboxylates: Mn₃(O₃PCH₂COO)₂ and Mn₃(O₃PCH₂CH₂COO)₂. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4292–4296.
- [252] Hix, G. B.; Turner, A.; Kariuki, B. M.; Tremayne, M.; MacLean, E. J. Strategies for the synthesis of porous metal phosphonate materials. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3220–3227.
- [253] Liao, J. H.; Wu, P. C.; Bai, Y. H. Eutectic mixture of choline chloride/urea as a green solvent in synthesis of a coordination polymer: Zn(O₃PCH₂CO₂) · NH₄. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 390–392.
- [254] Sene, S.; Bouchevreau, B.; Martineau, C.; Gervais, C.; Bonhomme, C.; Gaveau, P.; Mauri, F.; Begu, S.; Mutin, P. H.; Smith, M. E.; Laurencin, D. Structural study of calcium phosphonates: A combined synchrotron powder diffraction, solid-state NMR and first-principle calculations approach. *Crystengcomm* **2013**, *15*, 8763–8775.
- [255] Fischer, F.; Scholz, G.; Batzdorf, L.; Wilke, M.; Emmerling, F. Synthesis, structure determination, and formation of a theobromine : oxalic acid 2:1 cocrystal. *Crystengcomm* **2015**, *17*, 824–829.

- [256] Katsenis, A. D.; Puskaric, A.; Strukil, V.; Mottillo, C.; Julien, P. A.; Uzarevic, K.; Pham, M. H.; Do, T. O.; Kimber, S. A. J.; Lazic, P.; Magdysyuk, O.; Dinnebier, R. E.; Halasz, I.; Friscic, T. *In situ* X-ray diffraction monitoring of a mechanochemical reaction reveals a unique topology metal-organic framework. *Nat. Commun.* **2015**, *6*.

Anhang

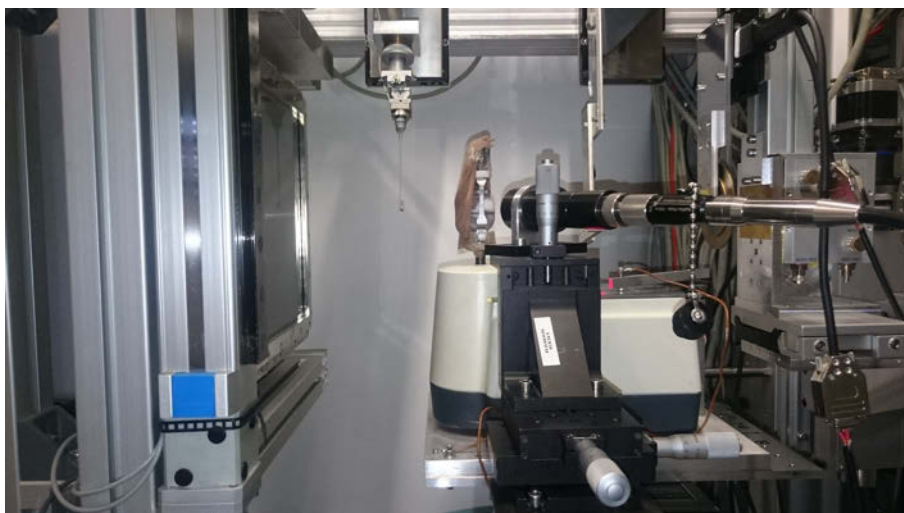


Abbildung A.1: Foto vom Aufbau für die *in situ* Untersuchungen von mechanochemischen Reaktionen mittels Synchrotron-PXRD und Raman-Spektroskopie an der μ Spot-Beamline am Bessy II.

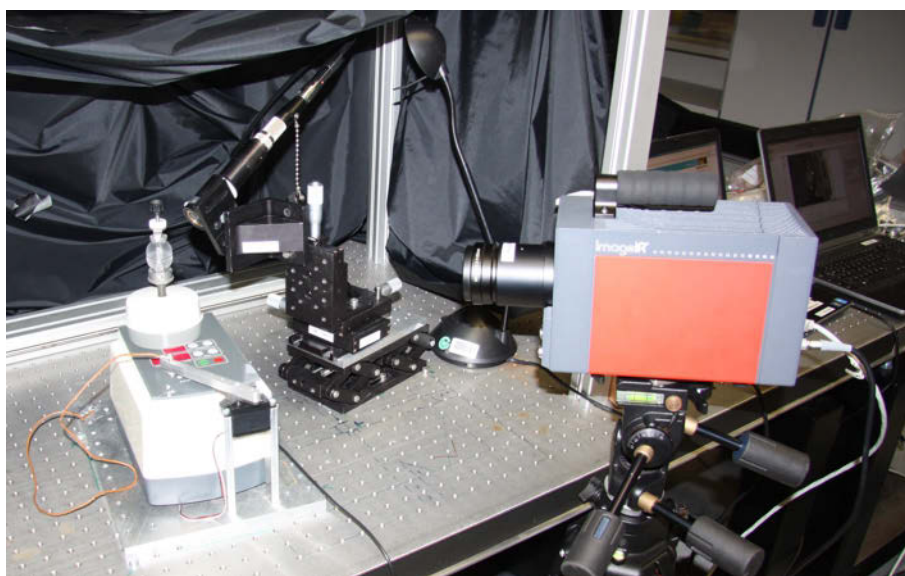


Abbildung A.2: Foto vom Aufbau für die *in situ* Untersuchungen von mechanochemischen Reaktionen mittels Thermographie, gekoppelt mit Raman-Spektroskopie.

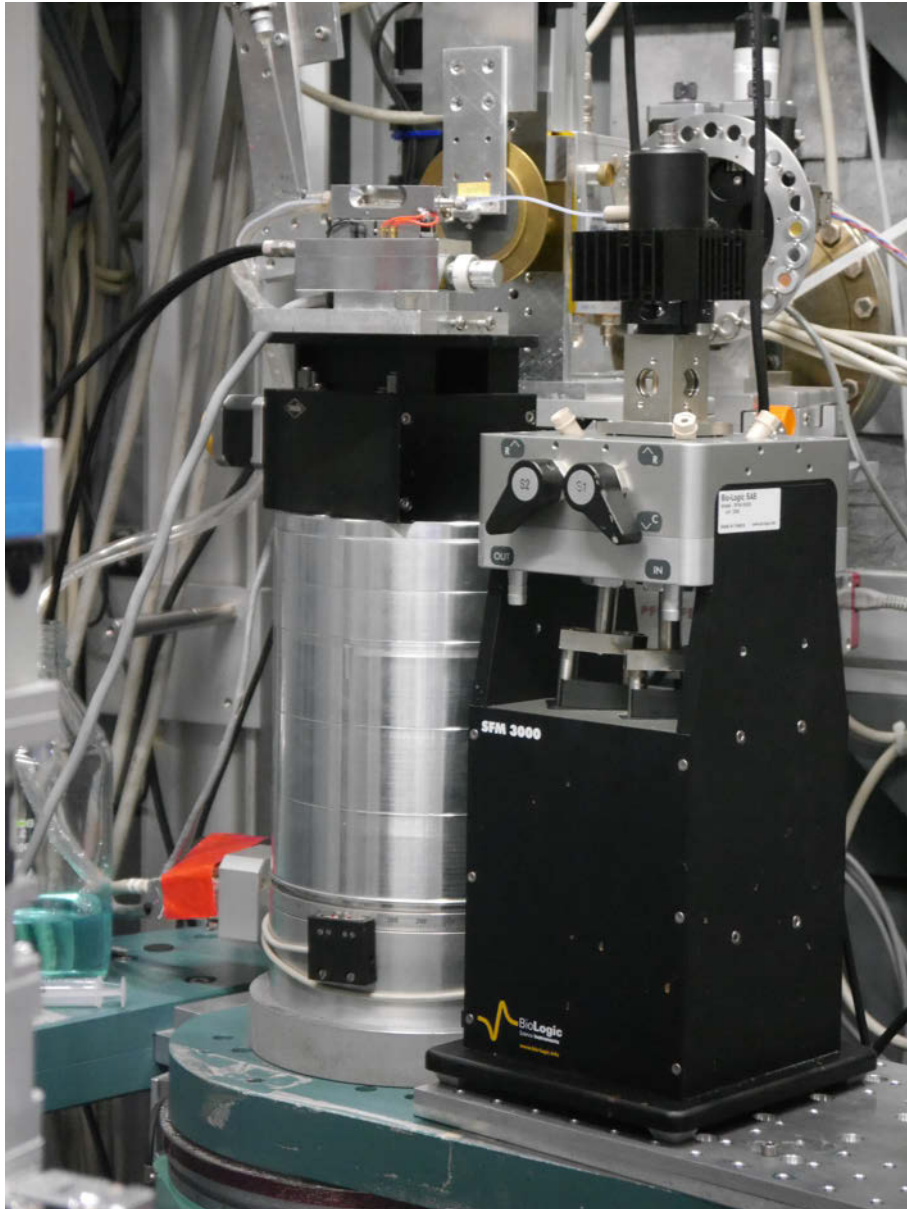


Abbildung A.3: Foto vom Aufbau für die *in situ* Untersuchungen von Fällungsreaktionen mittels Synchrotron-PXRD an der μ Spot-Beamline am Bessy II.

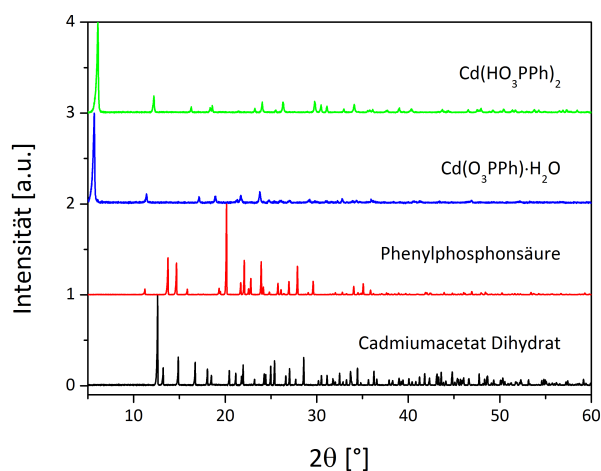


Abbildung A.4: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von CdPhPmH (blau) und CdPhP2 (grün) mit den gemessenen Pulverdiffraktogrammen der Edukte Cadmiumacetat Dihydrat (schwarz) und Phenylphosphonsäure (rot).

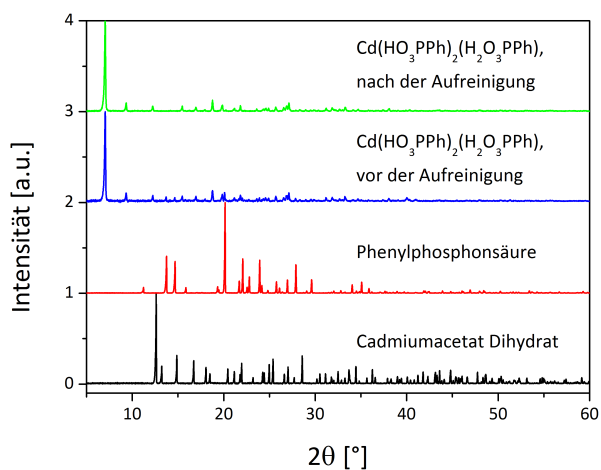


Abbildung A.5: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von CdPhP3 vor (blau) und nach der Aufreinigung durch Rühren in Diethylether (grün) mit den gemessenen Pulverdiffraktogrammen der Edukte Cadmiumacetat Dihydrat (schwarz) und Phenylphosphonsäure (rot).

Tabelle A.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PPh})_2$ (Cd-PhP2).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Cd1-O3	2x 2.2262(2)	O3-Cd1-O1	107.414(2)
-O1	2x 2.5319(3)		72.586(2)
-O2	2x 2.5762(3)	O3-Cd1-O2	102.551(3)
			77.449(2)
		O1-Cd1-O2	97.625(2)
			82.375(2)
P1-O2	1.4196(1)	O2-P1-O3	107.355(4)
-O3	1.5388(1)	O2-P1-O1	105.184(3)
-O1	1.5796(2)	O3-P1-O1	112.061(3)

Tabelle A.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\text{Cd}(\text{HO}_3\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh})$ (CdPhP3)

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Cd1-O4	2.2439(7)	O4-Cd1-O2	88.883(16)
-O2	2.3328(5)	O4-Cd1-O7	97.065(15)
-O7	2.3706(5)	O4-Cd1-O1	108.637(26)
-O2	2.4066(6)	O4-Cd1-O6	90.491(13)
-O1	2.4510(7)	O7-Cd1-O1	101.328(15)
-O6	2.5202(5)	O7-Cd1-O2	90.393(14)
		O7-Cd1-O6	94.845(13)
		O2-Cd1-O1	83.732(14)
		O2-Cd1-O6	77.548(12)
		O2-Cd1-O2	81.845(13)
		O2-Cd1-O6	72.681(16)
		O2-Cd1-O1	85.573(15)
P1-O3	1.5271(6)	O3-P1-O2	111.586(21)
-O1	1.5333(4)	O3-P1-O1	108.832(21)
-O2	1.5337(4)	O2-P1-O1	107.854(19)
P2-O4	1.5220(4)	O4-P2-O5	111.726(18)
-O5	1.5609(4)	O4-P2-O6	113.024(19)
-O6	1.5708(5)	O5-P2-O6	103.310(24)
P3-O9	1.5299(7)	O9-P3-O8	95.607(20)
-O8	1.5422(4)	O9-P3-O7	113.216(40)
-O7	1.5525(6)	O8-P3-O7	118.683(21)

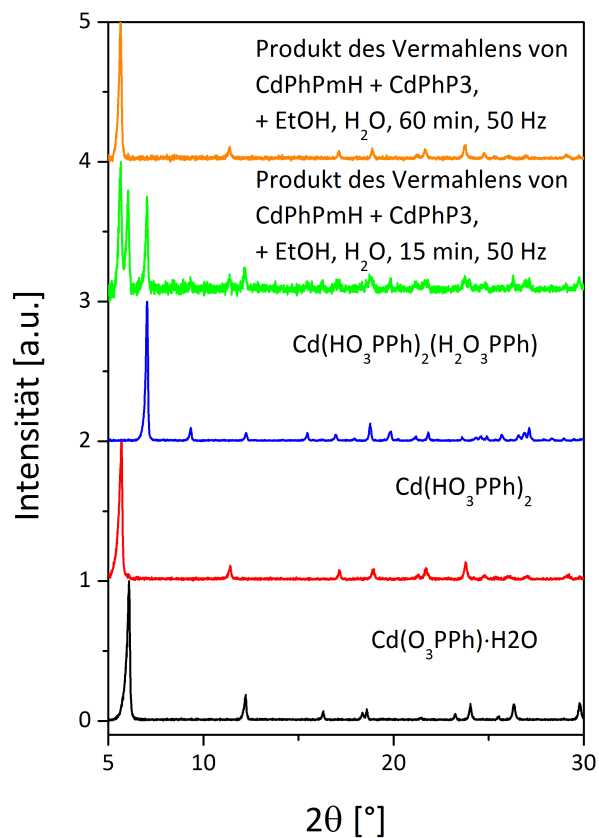


Abbildung A.6: Pulverdiffraktogramme der Produkte aus dem Vermahlen von CdPhPmH und CdPhP2 (1:1) als LAG-Synthese mit Ethanol (200 µL) und Wasser (50 µL) bei 50 Hz für 15 min (grün) und 60 min (orange). Zum Vergleich sind auch die Pulverdiffraktogramme der reinen Cadmiumphenylphosphonate CdPhPmH (schwarz), CdPhP2 (rot) und CdPhP3 (blau) gezeigt.

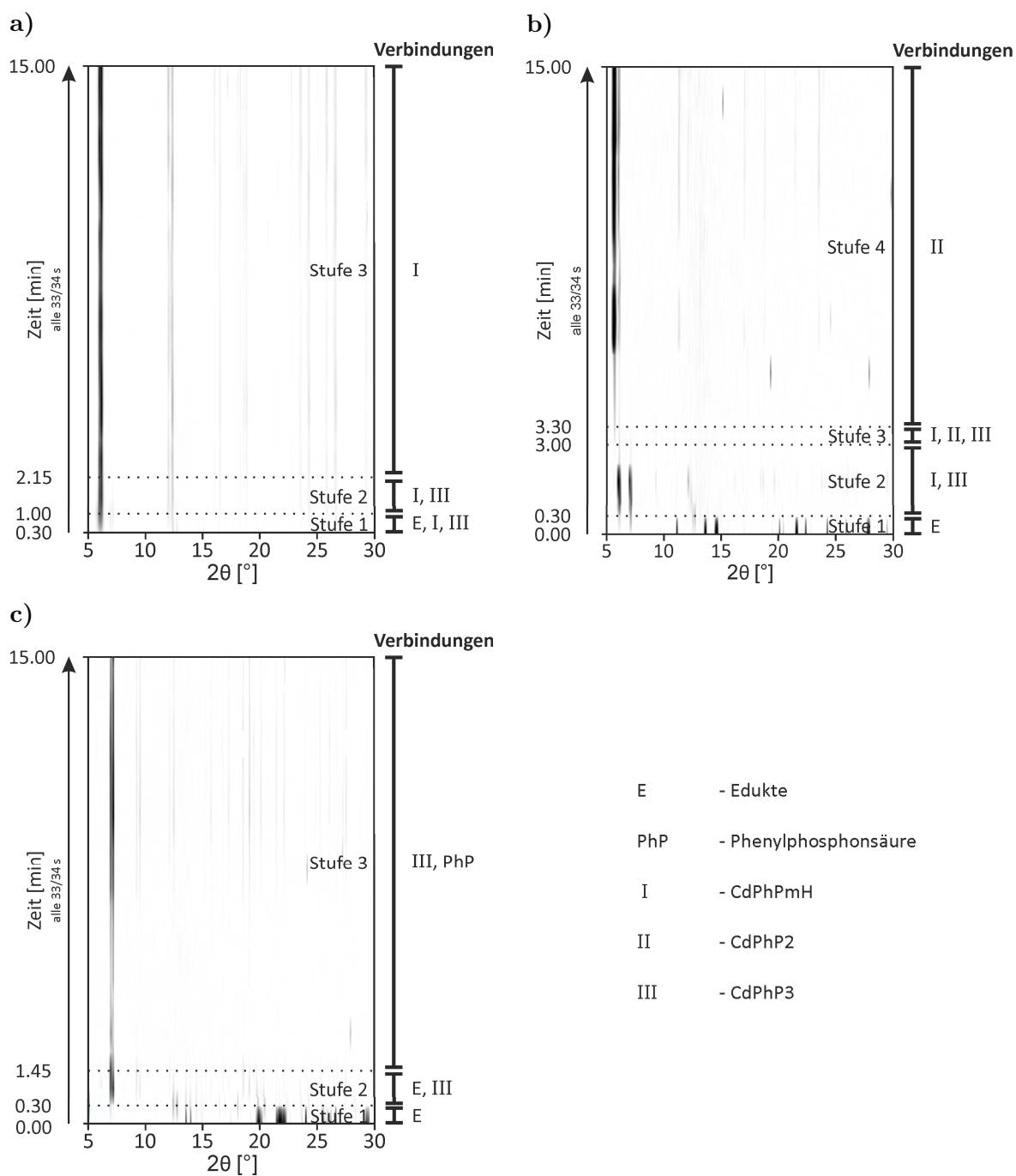


Abbildung A.7: 2D-Plots der Pulverdiffraktogramme aufgenommen *in situ* mittels Synchrotron-PXRD für die Synthese von **a)** CdPhPmH, **b)** CdPhP2 und **c)** CdPhP3 bei 50 Hz mit einer Beschreibung der detektierten Verbindungen.

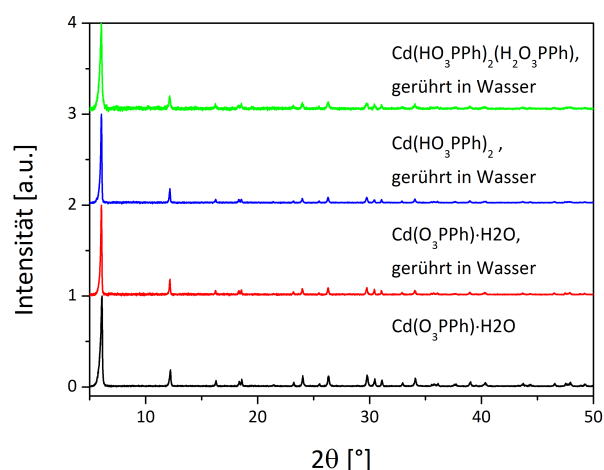


Abbildung A.8: Pulverdiffraktogramme der Produkte der Aufschlammungsversuche. Die Versuche wurden unternommen, um die relativen Stabilitäten der Verbindungen CdPhPmH, CdPhP2 und CdPhP3 zu ermitteln. Dafür wurde jede Verbindung (250 mg) für 24 h unter Umgebungsbedingungen in 25 mL Wasser gerührt. Die feste Phase wurde durch Filtration isoliert und mit PXRD vermessen. In allen drei Fällen wurde CdPhPmH als Produkt erhalten.

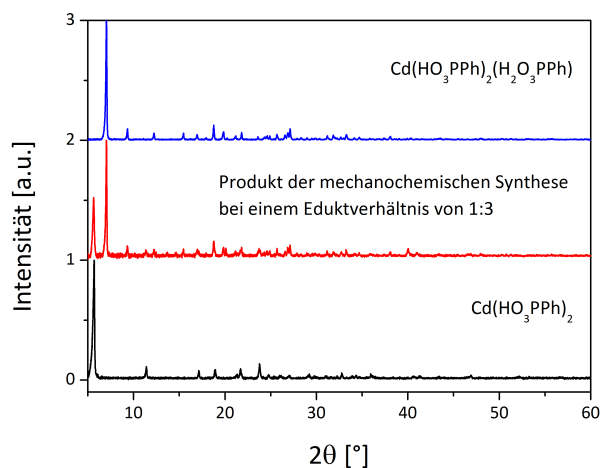


Abbildung A.9: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms des Produktes der mechanochemischen Synthese mit einem Eduktverhältnis von Cadmiumacetat Dihydrat zu Phenylphosphonsäure von 1:3 (rot) mit den gemessenen Pulverdiffraktogrammen für CdPhP3 (blau) und CdPhP2 (schwarz).

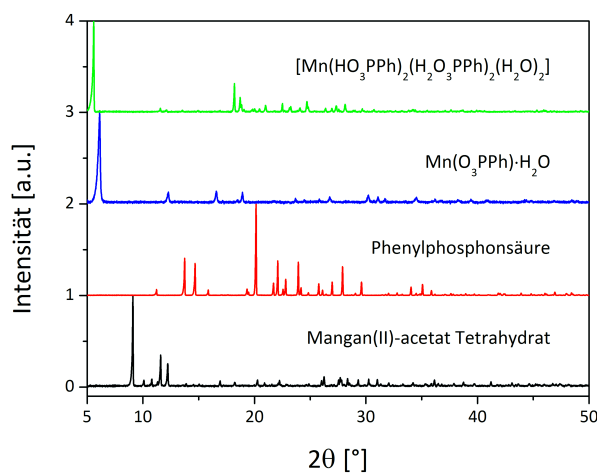


Abbildung A.10: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von MnPhPmH (blau) und MnPhP4dH (grün) mit den gemessenen Pulverdiffraktogrammen der Edukte Mangan(II)-acetat Tetrahydrat (schwarz) und Phenylphosphonsäure (rot).

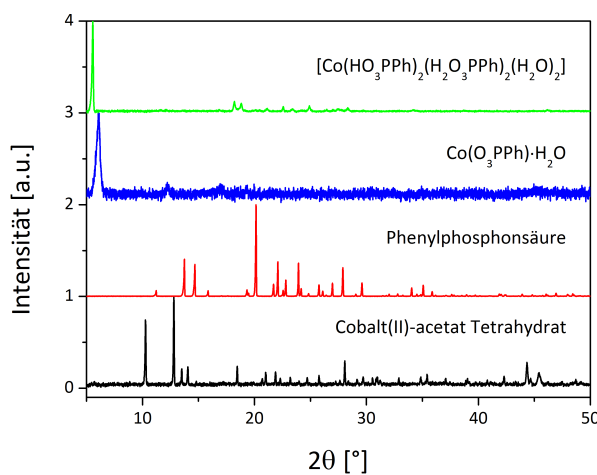


Abbildung A.11: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von CoPhPmH (blau) und CoPhP4dH (grün) mit den gemessenen Pulverdiffraktogrammen der Edukte Cobalt(II)-acetat Tetrahydrat (schwarz) und Phenylphosphonsäure (rot).

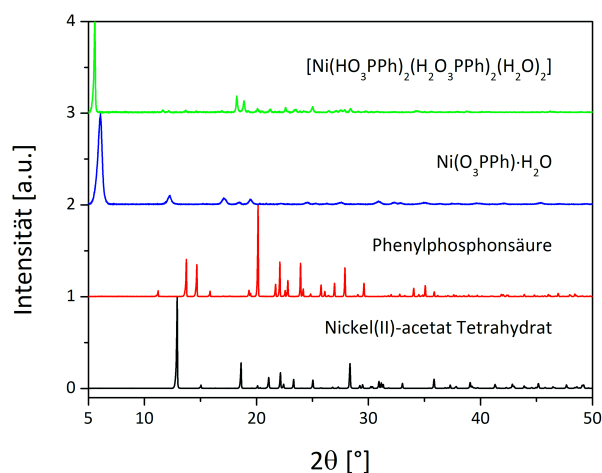


Abbildung A.12: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von NiPhPmH (blau) und NiPhP4dH (grün) mit den gemessenen Pulverdiffraktogrammen der Edukte Nickel(II)-acetat Tetrahydrat (schwarz) und Phenylphosphonsäure (rot).

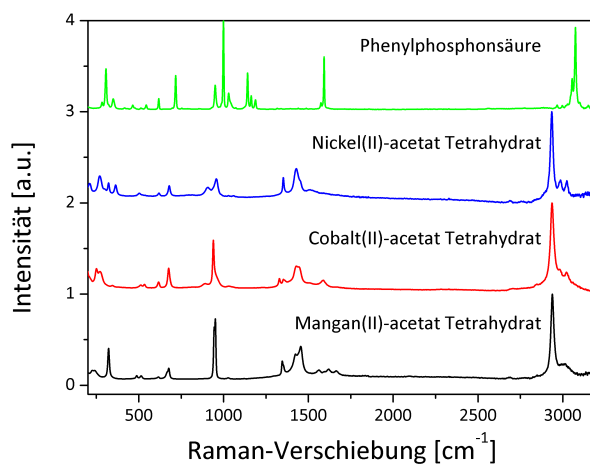


Abbildung A.13: Raman-Spektren der Labormessungen für Mangan(II)-acetat Tetrahydrat (schwarz), Cobalt(II)-acetat Tetrahydrat (rot), Nickel(II)-acetat Tetrahydrat (blau) und Phenylphosphonsäure (grün).

Tabelle A.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für MnPhP4dH (M1 = Mn1), CoPhP4dH (M1 = Co1) und NiPhP4dH (M1 = Ni1).

Atome	Abstand [Å] MnPhP4dH	Abstand [Å] CoPhP4dH	Abstand [Å] NiPhP4dH
M1-O1	2x2.122(9)	2x2.1798(1)	2x2.1168(1)
-O5	2x2.198(9)	2x2.3134(1)	2x2.2424(2)
-O7	2x2.295(9)	2x2.0314(1)	2x2.3108(1)
P1-O1	1.557(8)	1.5404(1)	1.5407(1)
-O2	1.561(9)	1.5543(1)	1.5507(1)
-O3	1.60(1)	1.6064(1)	1.6001(1)
P2-O4	1.62(1)	1.6054(1)	1.6030(1)
-O5	1.534(8)	1.4982(1)	1.4940(1)
-O6	1.503(8)	1.4647(1)	1.4630(1)

Tabelle A.4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für MnPhP4dH (M1 = Mn1), CoPhP4dH (M1 = Co1) und NiPhP4dH (M1 = Ni1).

Atome	Winkel [°] MnPhP4dH	Winkel [°] CoPhP4dH	Winkel [°] NiPhP4dH
O1-M1-O5	94.2(4)	92.686(2)	88.667(2)
	85.8(4)	87.313(1)	91.333(2)
O1-M1-O7	93.9(3)	73.035(2)	88.901(2)
	86.1(3)	106.965(2)	91.099(2)
O5-M1-O7	90.1(3)	86.140(1)	87.393(1)
	89.9(3)	93.860(1)	92.607(1)
O1-P1-O2	116.2(4)	114.951(1)	112.598(2)
O1-P1-O3	109.5(5)	108.922(2)	108.085(2)
O2-P1-O3	108.7(5)	110.925(1)	108.096(2)
O6-P2-O5	116.4(5)	117.257(2)	111.445(2)
O6-P2-O4	112.9(5)	115.653(1)	107.111(2)
O5-P2-O4	108.3(5)	108.590(2)	112.205(2)

Tabelle A.5: Wasserstoffbrückenbindungen [Å] für MnPhP4dH, CoPhP4dH und NiPhP4dH.

Atome	Abstand [Å] MnPhP4dH	Abstand [Å] CoPhP4dH	Abstand [Å] NiPhP4dH
O2-O5	2.56(1)	2.4604(1)	2.4258(1)
O2-O7	2.80(1)	2.6896(2)	2.8651(2)
O3-O6	2.42(1)	2.5739(1)	2.4451(1)
O6-O7	2.53(1)	2.4245(1)	2.4404(1)
O4-O7	2.74(1)	2.6865(2)	2.4190(2)

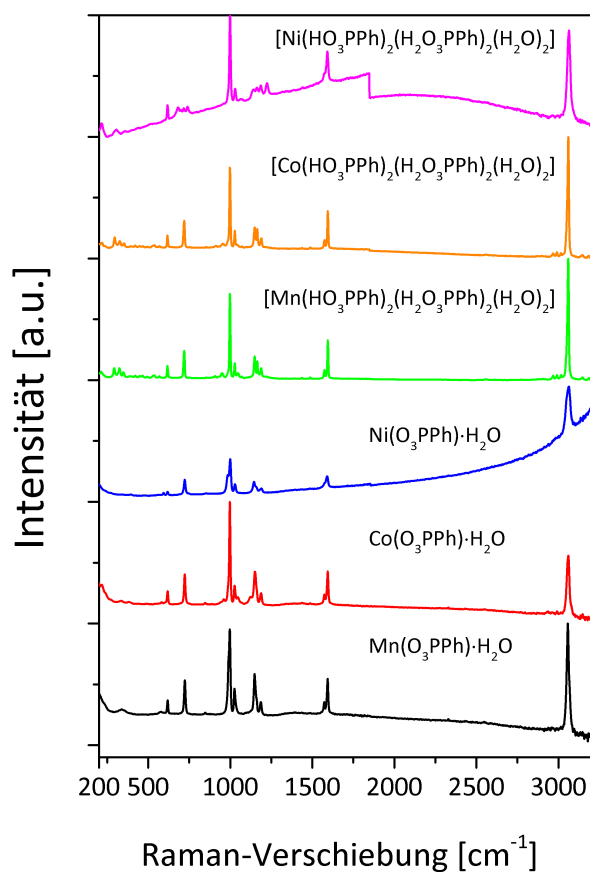


Abbildung A.14: Raman-Spektren der Labormessungen für MnPhPmH (schwarz), CoPhPmH (rot), NiPhPmH (blau), MnPhP4dH (grün), CoPhP4dH (orange) und NiPhP4dH (pink).

Tabelle A.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für α -Cu(O₃PPh) · H₂O (α -CuPhPmH).

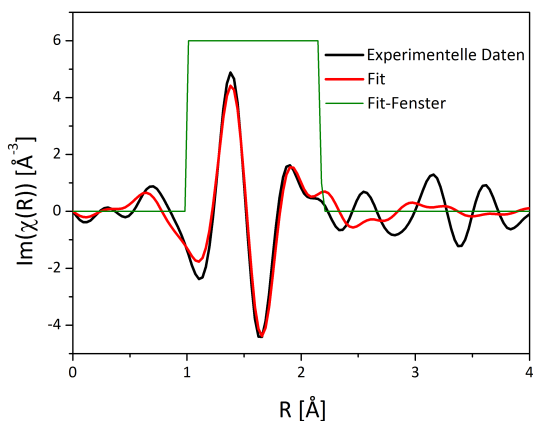
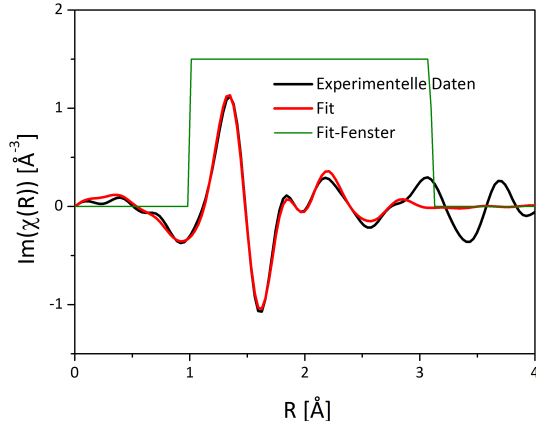
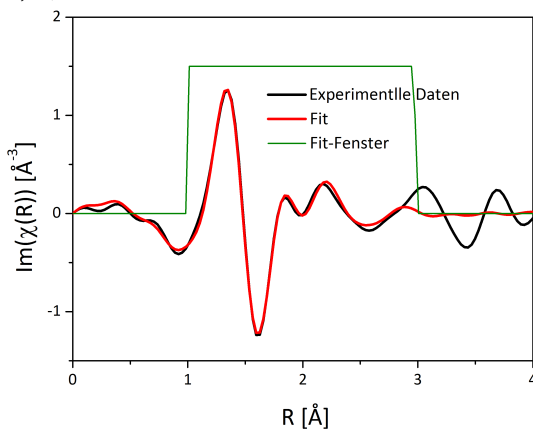
Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Cu1-O1	1x 2.00(2)	O1-Cu1-O2	76.2(3)
-O2	2x 2.5319(3)	O1-Cu1-O2	95.3(3)
-O2	2x 2.5762(3)	O2-Cu1-O2	61.2(4)
-O3	1x 2.24(2)	O2-Cu1-O2	98.7(4)
P1-O1	1x 1.552(9)	O2-Cu1-O2	100.9(3)
-O2	2x 1.59(1)	O2-Cu1-O3	91.4(3)
		O2-Cu1-O3	93.9(3)
		O2-P1-O2	91.8(5)
		O1-P1-O2	121.6(4)

Tabelle A.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für β -Cu(O₃PPh) · H₂O (β -CuPhPmH).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Cu1-O3	1.925(2)	O1-Cu1-O1	87.74(6)
-O2	1.964(2)	O1-Cu1-O2	89.65(6)
-O1	1.969(2)	O1-Cu1-O3	109.26(6)
-O4	1.992(2)	O1-Cu1-O4	88.10(7)
-O1	2.343(2)	O2-Cu1-O1	90.31(7)
P1 -O3	1.527(2)	O2-Cu1-O3	93.50(7)
-O2	1.532(2)	O4-Cu1-O1	81.41(6)
-O1	1.536(2)	O4-Cu1-O3	90.64(7)
		O1-P1-O2	111.53(9)
		O1-P1-O3	111.50(9)
		O2-P1-O3	111.67(9)

Tabelle A.8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Cu(HO₃PPh)₂ · H₂O (Cu-PhP2mH).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Cu1 -O3	2x 1.934(3)	O2-Cu1-O4	89.75(4)
-O4	2x 2.192(2)	O2-Cu1-O4	90.25(4)
-O2	2x 2.312(2)	O2-Cu1-O3	88.0(1)
P1 -O3	1.511(3)	O2-Cu1-O3	92.0(1)
-O1	1.541(2)	O3-Cu1-O4	87.79(7)
-O2	1.542(2)	O3-Cu1-O4	92.21(7)
		O1-P1-O2	106.2(1)
		O1-P1-O3	115.0(1)
		O2-P1-O3	112.9(1)

a) α -CuPhPmHb) β -CuPhPmHc) γ -CuPhPmH

d) CuPhP2mH

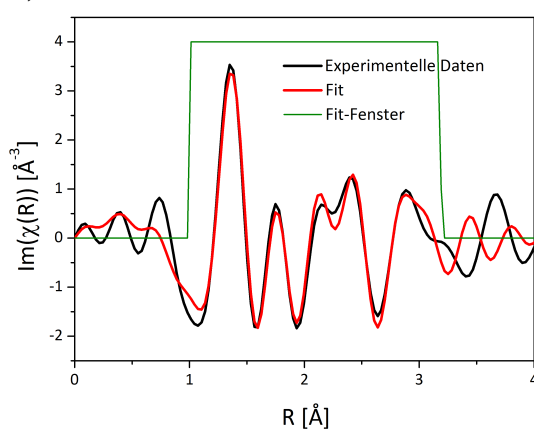


Abbildung A.15: a) Darstellung der Cu K-Kanten EXAFS-Daten im Realraum für a) α -CuPhPmH, $R = 0.028$, b) β -CuPhPmH, $R = 0.015$, c) γ -CuPhPmH, $R = 0.01$ und d) CuPhP2mH, $R = 0.01$. Experimentelle Daten: schwarz, Fit: rot, Fit-Fenster: grün.

Tabelle A.9: EXAFS Fit Parameter von α -, β - und γ -Cu(O₃PPh) · H₂O (CuPhPmH) sowie von Cu(HO₃PPh)₂ · H₂O (CuPhP2mH). Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung beträgt 0.197 Å für α -CuPhPmH, 0.051 Å für β -CuPhPmH, 0.04 Å für γ -CuPhPmH und 0.089 Å für CuPhP2mH.

Streupfad	R _{modell} [Å]	R _{fit} [Å]	R _{diff} ² [Å ²]	Streupfad	R _{modell} [Å]	R _{fit} [Å]	R _{diff} ² [Å ²]
α -CuPhPmH							
Cu1-O1	2.00	2.25	0.0625	Cu1-O2	2.22	2.01	0.0441
Cu1-O2	2.19	1.97	0.0484	Cu1-O3	2.24	2.25	0.0001
β -CuPhPmH							
Cu1-O3	1.92	1.84	0.0064	Cu1-O1	2.34	2.35	0.0001
Cu1-O2	1.97	1.94	0.0009	Cu1-P1	3.06	3.02	0.0016
Cu1-O1	1.97	1.94	0.0009	Cu1-P1	3.07	3.02	0.0025
Cu1-O4	1.99	1.97	0.0004	Cu1-Cu1	3.12	3.03	0.0081
γ -CuPhPmH							
Cu1-O3	1.92	1.83	0.0081	Cu1-P1	3.02	3.03	0.0001
Cu1-O2	1.95	1.95	0.0000	Cu1-P1	3.05	3.06	0.0001
Cu1-O4	1.96	1.95	0.0001	Cu1-O2	3.10	3.11	0.0001
Cu1-O1	1.99	1.95	0.0016	Cu1-Cu1	3.10	3.05	0.0025
Cu1-O4	2.34	2.38	0.0016				
CuPhP2mH							
Cu1-O3	1.93	1.89	0.0016	Cu1-O1	3.47	3.23	0.0196
Cu1-O4	2.19	2.04	0.0225	Cu1-O2	3.55	3.58	0.0009
Cu1-O2	2.31	2.24	0.0049	Cu1-P1	3.60	3.68	0.0064
Cu1-P1	3.18	3.19	0.0001				

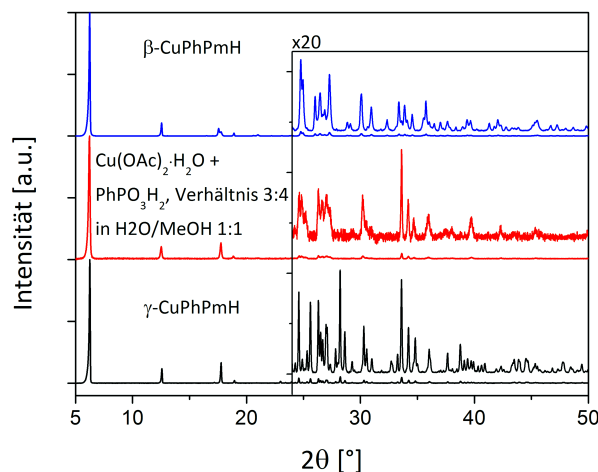


Abbildung A.16: Pulverdiffraktogramm des Produktes der Reaktion von 599 mg (3 mmol) Kupfer(II)-acetat Monohydrat mit 632 mg (4 mmol) Phenylphosphonsäure in 60 mL eines 1:1-Gemisches aus Wasser und Methanol (rot) im Vergleich mit den Pulverdiffraktogrammen von β -CuPhPmH (blau) und γ -CuPhPmH (schwarz); OAc = (⁻O₂CCH₃), Ph = C₆H₅.

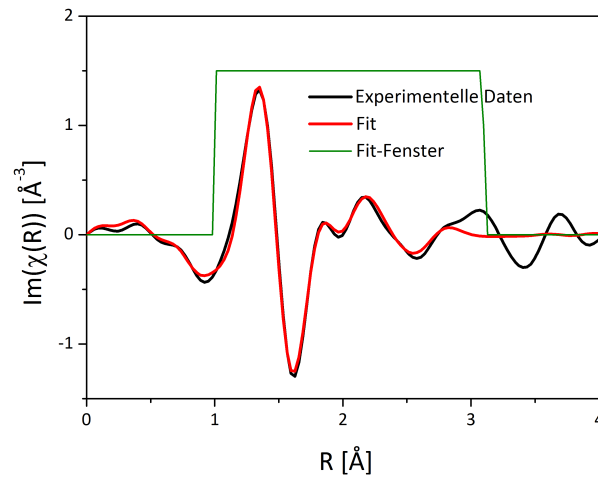


Abbildung A.17: Darstellung der Cu K-Kanten EXAFS-Daten im Realraum für das Produkt der mechanochemischen Umsetzung von Kupfer(II)-acetat Monohydrat und Phenylphosphonsäure im Verhältnis 1:1, gefittet mit der Struktur von β -CuPhPmH, $R = 0.01$. Experimentelle Daten: schwarz, Fit: rot, Fit-Fenster: grün.

Tabelle A.10: EXAFS Fit Parameter für das Produkt der mechanochemischen Umsetzung von Kupfer(II)-acetat Monohydrat und Phenylphosphonsäure im Verhältnis 1:1, gefittet mit der Struktur von β -CuPhPmH. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung beträgt 0.062 Å.

Streupfad	R_{modell} [Å]	R_{fit} [Å]	R_{diff}^2 [Å ²]	Streupfad	R_{modell} [Å]	R_{fit} [Å]	R_{diff}^2 [Å ²]
Cu1-O3	1.92	1.95	0.0009	Cu1-O1	2.34	2.39	0.0025
Cu1-O2	1.97	1.91	0.0036	Cu1-P1	3.06	3.01	0.0025
Cu1-O1	1.97	1.91	0.0036	Cu1-P1	3.07	3.01	0.0036
Cu1-O4	1.99	1.93	0.0036	Cu1-Cu1	3.12	3.02	0.0100

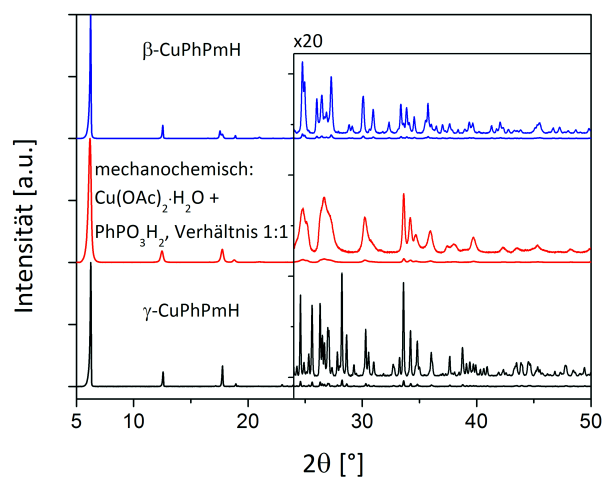


Abbildung A.18: Pulverdiffraktogramm des Produktes der mechanochemischen Umsetzung von Kupfer(II)-acetat Monohydrat und Phenylphosphonsäure im Verhältnis 1:1 (rot) im Vergleich mit den Pulverdiffraktogrammen von β -CuPhPmH (blau) und γ -CuPhPmH (schwarz); OAc = ($^-$ O₂CCH₃), Ph = C₆H₅.

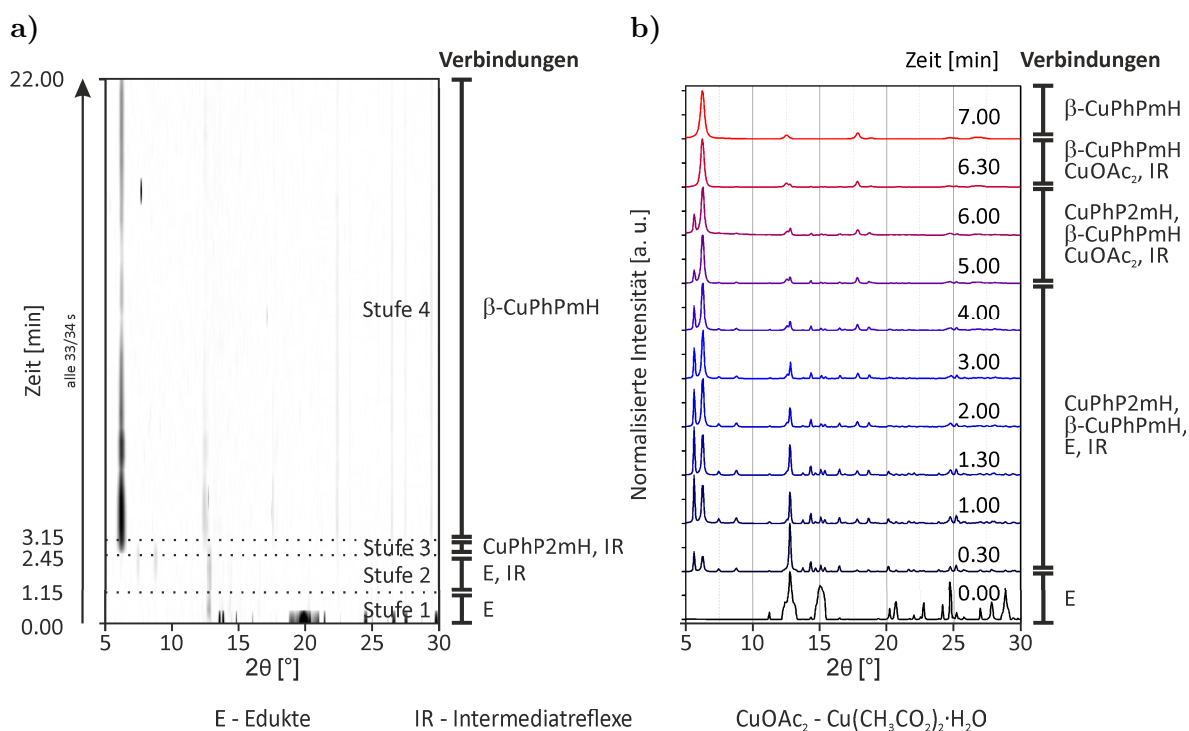
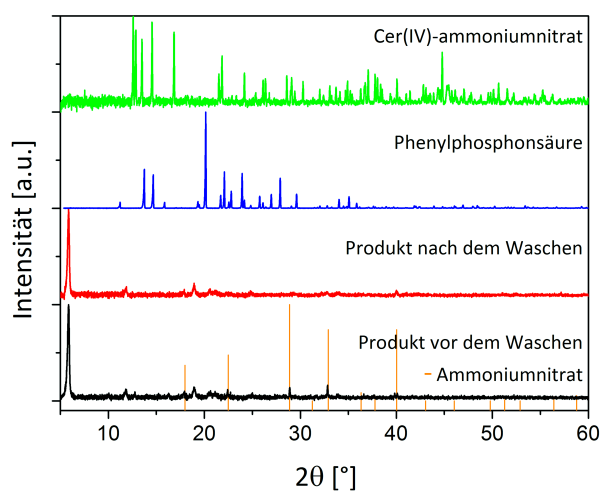


Abbildung A.19: Pulverdiffraktogramme der Untersuchungen der Synthese von β -CuPhPmH: **a)** *In situ* bei 50 Hz. **b)** *Ex situ* bei 50 Hz.

Tabelle A.11: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für $\text{Ce}(\text{O}_3\text{PPh})_2$ (CePhP2).

Atome	Abstand [\AA]	Atome	Winkel [$^\circ$]
Ce1 -O1	2x 2.110(6)	O1-Ce1-O2	94.2(4)
-O2	2x 2.11(1)	O1-Ce1-O2	84.5(4)
-O3	2x 2.23(1)	O1-Ce1-O3	93.2(3)
P1 -O3	1.526(9)	O1-Ce1-O3	88.1(3)
-O2	1.540(9)	O2-Ce1-O3	92.1(3)
-O1	1.545(7)	O3-Ce1-O3	85.1(3)
		O3-P1-O2	112.0(4)
		O3-P1-O1	115.2(5)
		O2-P1-O1	106.8(5)

**Abbildung A.20:** Pulverdiffraktogramme des Produktes der mechanochemischen Umsetzung von Cer(IV)-ammoniumnitrat und Phenylphosphonsäure im Verhältnis 1:1 vor (schwarz) und nach (rot) dem Waschen mit Wasser im Vergleich mit den Pulverdiffraktogrammen der Edukte und den Reflexlagen für Ammoniumnitrat.

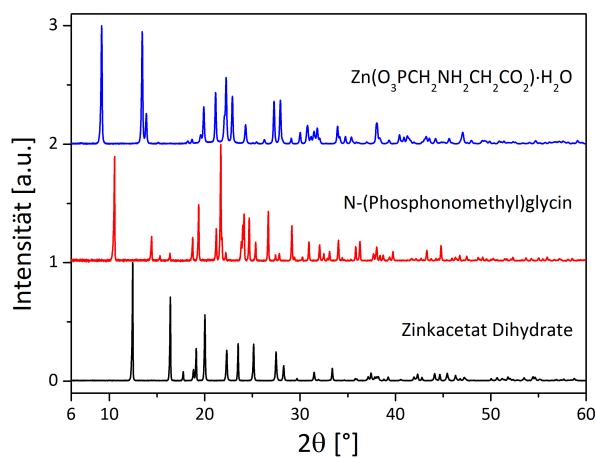


Abbildung A.21: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramme von ZnPMGmH (blau) mit den gemessenen Pulverdiffraktogramme der Edukte Zinkacetat Dihydrat (schwarz) und N-(Phosphonomethyl)glycin (rot).

Tabelle A.12: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZnPMGmH).

Atome	Abstand [\AA]	Atome	Winkel [$^\circ$]
Zn1 -O2	1.891(6)	O2-Zn1-O1	106.2(2)
-O1	1.926(6)	O2-Zn1-O3	119.0(2)
-O3	1.993(6)	O2-Zn1-O5	103.7(2)
-O5	2.015(6)	O1-Zn1-O3	110.3(2)
P1 -O2	1.488(6)	O2-Zn1-O5	107.5(2)
-O3	1.510(7)	O3-Zn1-O5	109.5(2)
-O1	1.565(6)	O2-P1-O3	119.4(4)
C3 -O4	1.20(1)	O2-P1-O1	111.2(3)
-O5	1.30(1)	O3-P1-O1	106.5(3)

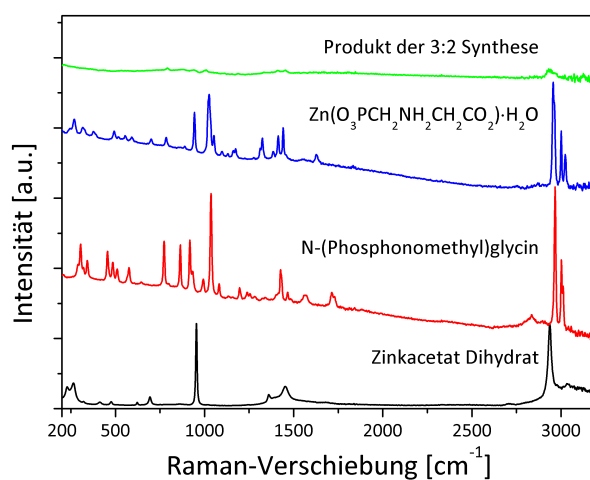


Abbildung A.22: Vergleich der Raman-Spektren für Zinkacetat Dihydrat (schwarz), *N*-(Phosphonomethyl)glycin (rot), Zink-*N*-(phosphonomethyl)glycinat Monohydrat (blau) und für das Produkt der mechanochemischen Reaktion von Zinkacetat Dihydrat und *N*-(Phosphonomethyl)glycin im Verhältnis 3:2 (grün).

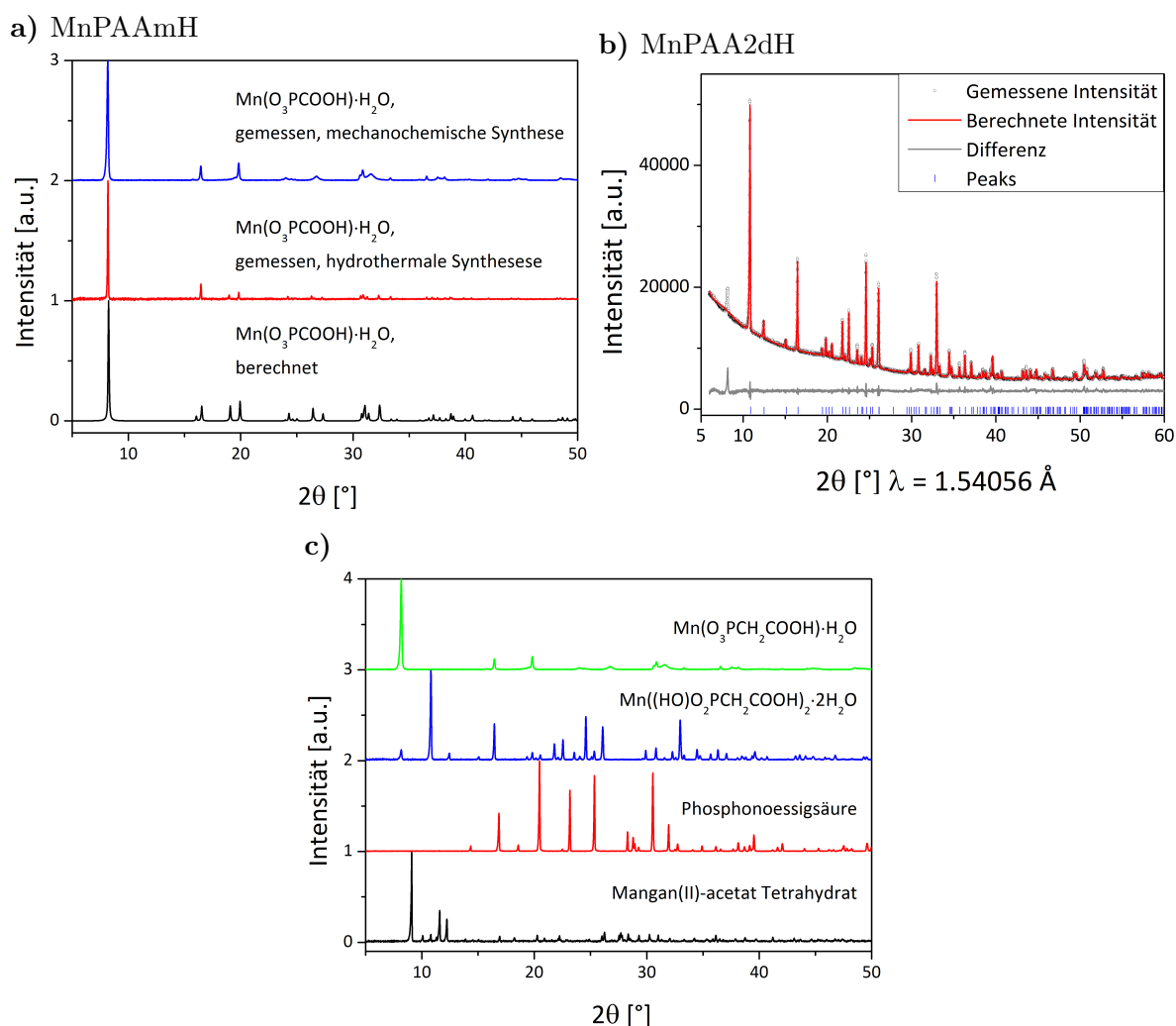


Abbildung A.23: **a)** Vergleich der Pulverdiffraktogramme für MnPAAmH: Berechnet für diese Struktur (schwarz), hydrothermal hergestellt (rot) und mechanochemisch hergestellt (blau). **b)** Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung unter Umgebungsbedingungen als Funktion des Beugungswinkels 2θ für MnPAA2dH. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise), der beste Rietveld-Fit des Profils (rote Linie), die Position der Reflexe (blaue Striche) und die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (graue Linie) sind dargestellt. **c)** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der mechanochemisch hergestellten Mangan(II)-carboxymethylphosphonate MnPAAmH (grün) und MnPAA2dH (blau) mit den Pulverdiffraktogrammen der Edukte.

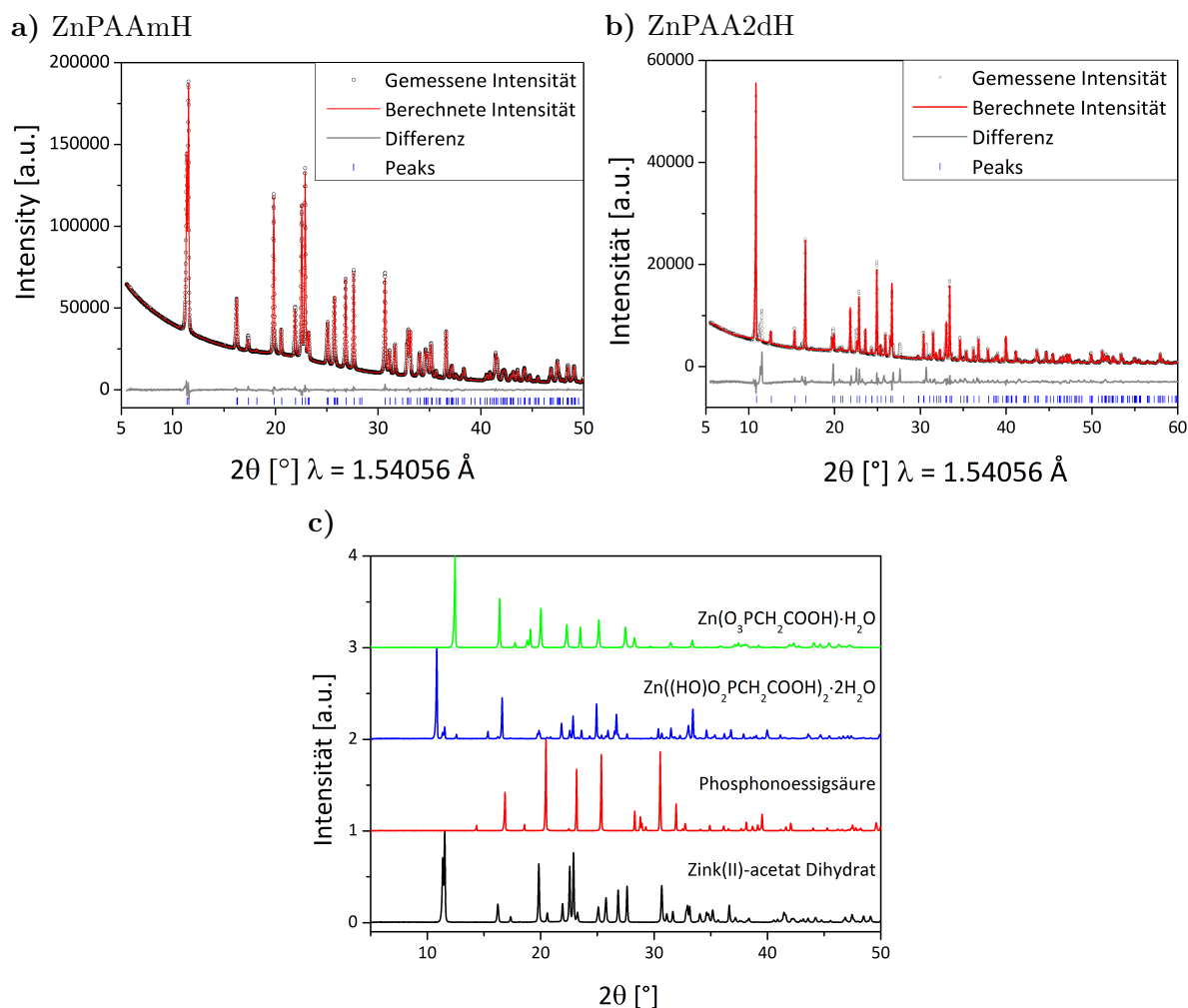


Abbildung A.24: Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung unter Umgebungsbedingungen als Funktion des Beugungswinkels 2θ für **a)** ZnPAAmH und **b)** ZnPAA2dH. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise), der beste Rietveld-Fit des Profils (rote Linie), die Position der Reflexe (blaue Striche) und die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (graue Linie) sind dargestellt. **c)** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der mechanochemisch hergestellten Zinkcarboxymethylphosphonate ZnPAAmH (grün) und ZnPAA2dH (blau) mit den Pulverdiffraktogrammen der Edukte.

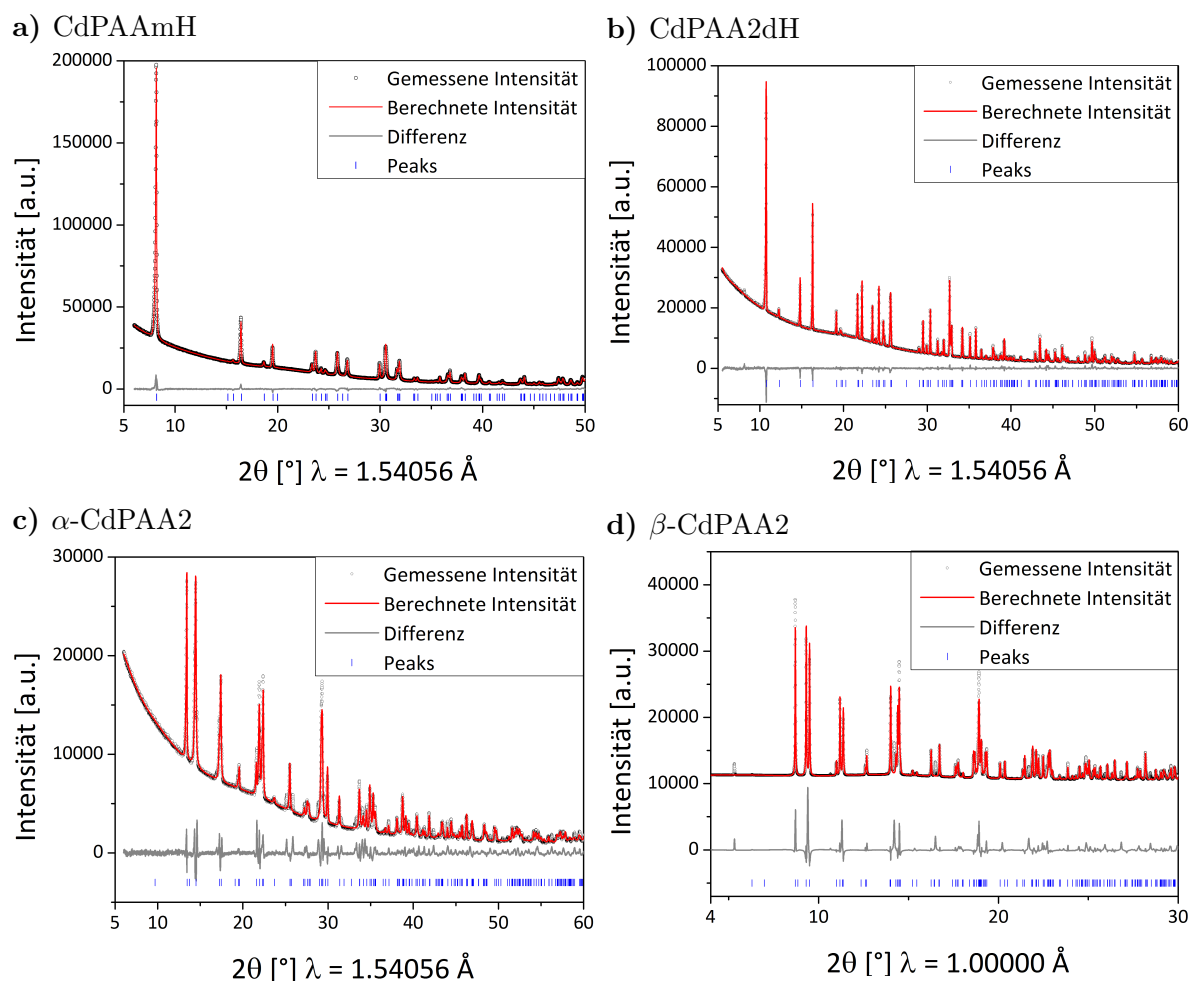


Abbildung A.25: Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung unter Umgebungsbedingungen als Funktion des Beugungswinkels 2θ für **a)** CdPAAmH, **b)** CdPAA2dH, **c)** α -CdPAA2 und **d)** β -CdPAA2. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise), der beste Rietveld-Fit des Profils (rote Linie), die Position der Reflexe (blaue Striche) und die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (graue Linie) sind dargestellt.

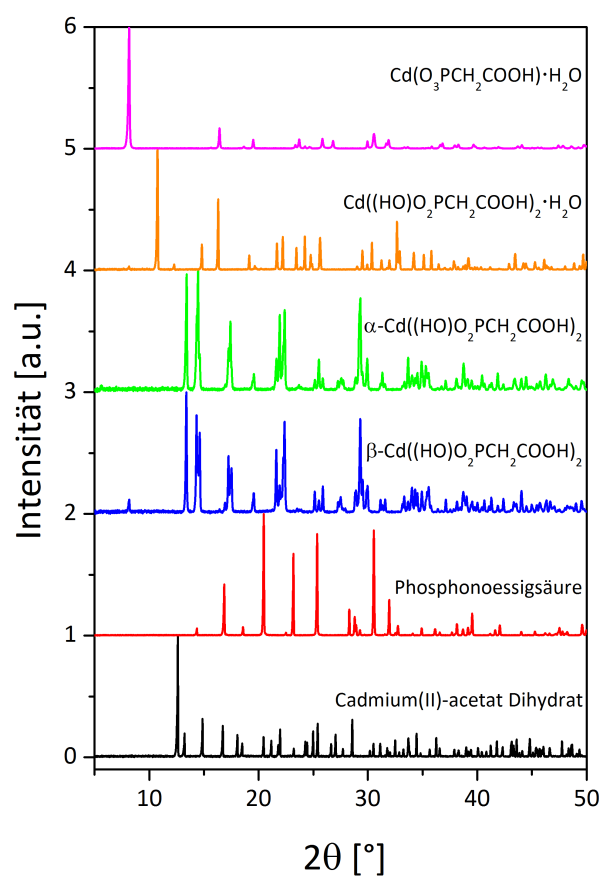


Abbildung A.26: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der mechanochemisch hergestellten Cadmiumcarboxymethylphosphonate CdPAAmH (pink), CdPAA2dH (orange), α -CdPAA2 (grün) und β -CdPAA2 (blau) mit den Pulverdiffraktogrammen der Edukte.

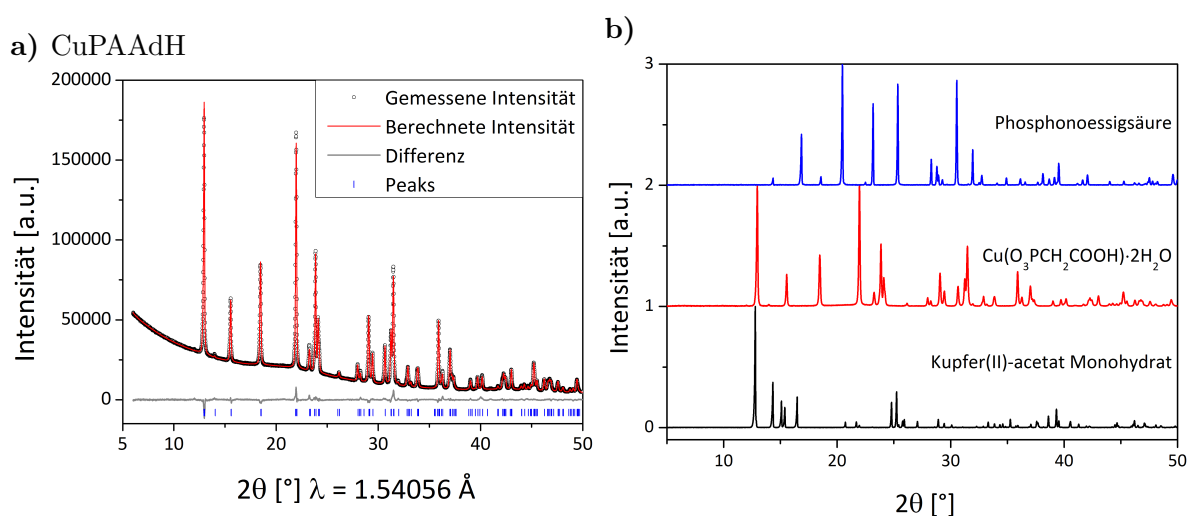


Abbildung A.27: a) Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung unter Umgebungsbedingungen als Funktion des Beugungswinkels 2θ für CuPAAdH. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise), der beste Rietveld-Fit des Profils (rote Linie), die Position der Reflexe (blaue Striche) und die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (graue Linie) sind dargestellt. b) Vergleich des Pulverdiffraktogramms des mechanochemisch hergestellten Kupfer(II)-carboxymethylphosphonat Dihydrats CuPAAdH (rot) mit den Pulverdiffraktogrammen der Edukte.

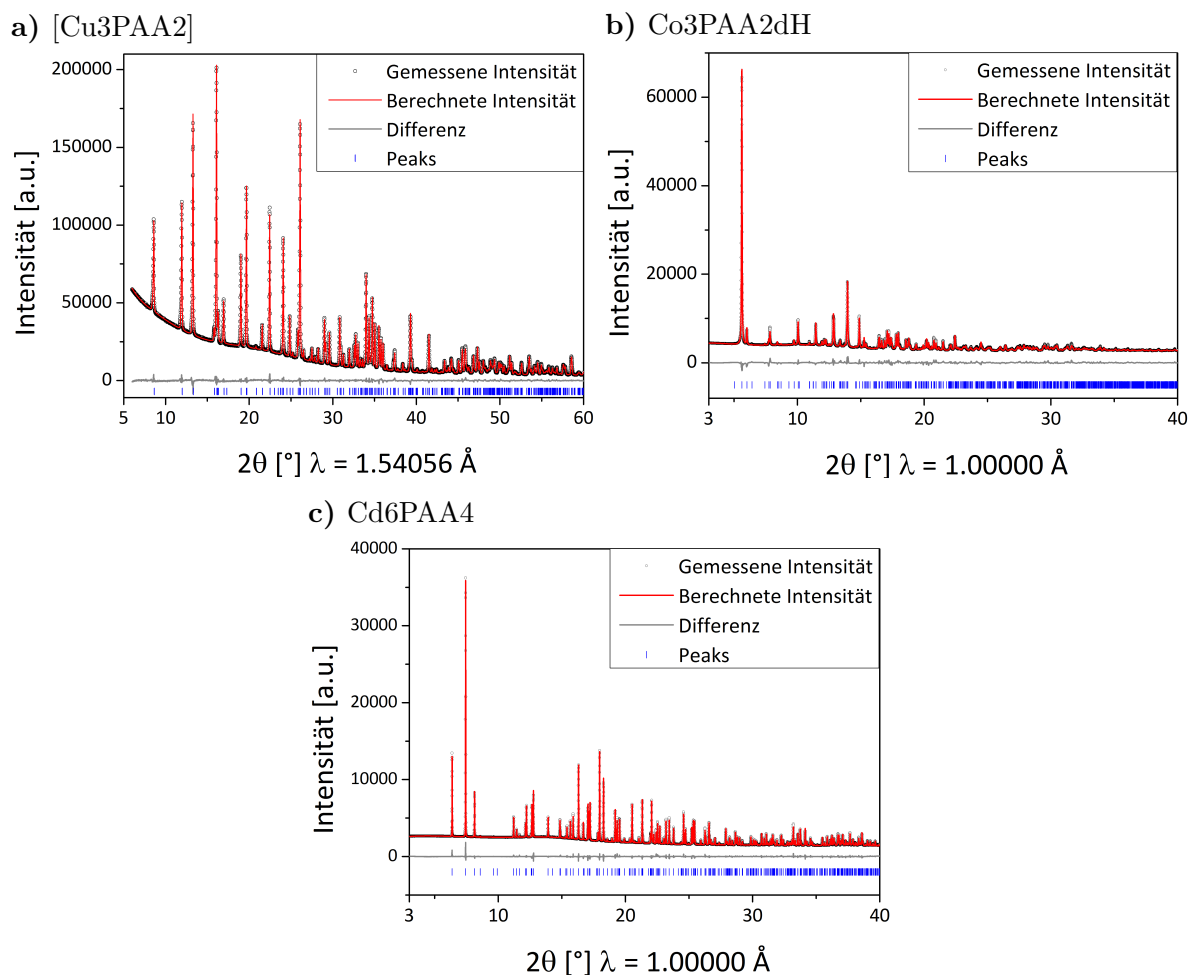


Abbildung A.28: Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung unter Umgebungsbedingungen als Funktion des Beugungswinkels 2θ für die aus Fällungsreaktionen hergestellten Metallcarboxymethylphosphonate **a)** [Cu₃PAA₂], **b)** Co₃PAA₂dH und **c)** Cd₆PAA₄. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Kreise), der beste Rietveld-Fit des Profils (rote Linie), die Position der Reflexe (blaue Striche) und die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (graue Linie) sind dargestellt.

Tabelle A.13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\text{Mn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MnPAAmH).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Mn1-O2	2.115(3)	P1-O1	1.504(3)	O2-Mn1-O3	105.0(1)	O1-Mn1-O2	85.1(1)
-O3	2.116(3)	-O3	1.5405(3)	O2-Mn1-O1	92.0(1)	O6-Mn1-O3	89.7(1)
-O1	2.138(3)	-O2	1.544(3)	O2-Mn1-O6	91.7(1)	O6-Mn1-O2	88.4(1)
-O6	2.229(4)	C2-O5	1.213(8)	O2-Mn1-O2	94.4(1)	O3-Mn1-O2	64.5(1)
-O3	2.304(3)	-O4	1.317(7)	O3-Mn1-O1	93.0(1)	O1-P1-O2	113.8(2)
-O2	2.307(3)			O3-Mn1-O6	92.1(1)	O1-P1-O3	113.2(2)
				O3-Mn1-O3	96.1(1)	O2-P1-O3	105.9(2)
				O1-Mn1-O3	84.7(1)		

Tabelle A.14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ZnPAAmH).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Zn1-O3	1.880(4)	P1-O3	1.517(4)	O3-Zn1-O2	109.4(2)	O1-Zn1-O6	97.6(2)
-O2	1.937(3)	-O2	1.518(4)	O3-Zn1-O1	122.8(1)	O3-P1-O2	111.0(2)
-O1	1.968(4)	-O1	1.527(4)	O3-Zn1-O6	107.4(1)	O1-P1-O3	112.5(2)
-O6	2.008(4)	C2-O5	1.225(7)	O2-Zn1-O1	109.3(1)	O1-P1-O2	111.3(2)
		-O4	1.279(6)	O2-Zn1-O6	109.2(1)		

Tabelle A.15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\text{Cd}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CdPAAmH).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Cd1-O3	2.188(6)	P1-O2	1.521(5)	O3-Cd1-O1	103.6(2)	O2-Cd1-O1	86.9(2)
-O1	2.201(7)	-O1	1.529(7)	O3-Cd1-O2	88.5(2)	O3-Cd1-O6	88.5(2)
-O2	2.223(7)	-O3	1.531(6)	O3-Cd1-O3	97.4(2)	O3-Cd1-O1	64.2(2)
-O3	2.360(8)	C2-O5	1.244(6)	O3-Cd1-O6	92.4(2)	O6-Cd1-O1	90.2(2)
-O6	2.371(8)	-O4	1.291(5)	O1-Cd1-O2	89.0(2)	O1-P1-O2	109.8(4)
-O1	2.380(7)			O1-Cd1-O6	97.5(2)	O1-P1-O3	110.8(3)
				O1-Cd1-O1	94.4(2)	O2-P1-O3	112.1(4)
				O2-Cd1-O3	84.6(2)		

Tabelle A.16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{COOH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CuPAAAdH).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Cu1-O3	1.930(2)	P1-O2	1.517(2)	O3-Cu1-O5	94.75(9)	O5-Cu1-O2	95.2(1)
-O7	2.006(3)	-O3	1.521(1)	O3-Cu1-O6	87.44(9)	O6-Cu1-O2	98.39(7)
-O5	2.007(2)	-O1	1.529(2)	O3-Cu1-O2	96.08(9)	O2-P1-O3	111.98(9)
-O6	2.111(1)	C2-O5	1.223(1)	O7-Cu1-O5	88.97(8)	O2-P1-O1	110.3(1)
-O2	2.253(2)	-O4	1.281(2)	O7-Cu1-O6	86.65(8)	O3-P1-O1	111.4(1)
				O7-Cu1-O2	93.22(7)		

Tabelle A.17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\text{Mn}((\text{HO})\text{O}_2\text{PCH}_2\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MnPAA2dH).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Mn1-O3	2x 2.172(9)	P1-O3	1.52(1)	O3-Mn1-O2	89.1(3)	O2-Mn1-O4	93.2(4)
-O2	2x 2.186(8)	-O2	1.52(1)	O3-Mn1-O2	90.9(3)	O3-P1-O2	110.9(6)
-O4	2x 2.21(1)	-O1	1.53(1)	O3-Mn1-O4	89.6(4)	O3-P1-O1	112.2(6)
		C2-O5	1.23(2)	O3-Mn1-O4	90.4(3)	O2-P1-O1	111.6(6)
		-O4	1.28(2)	O2-Mn1-O4	86.8(4)		

Tabelle A.18: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\text{Zn}((\text{HO})\text{O}_2\text{PCH}_2\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ZnPAA2dH).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Zn1-O3	2x 2.060(6)	P1-O2	1.508(6)	O3-Zn1-O2	88.5(2)	O2-Zn1-O4	90.9(3)
-O2	2x 2.105(5)	-O3	1.518(6)	O3-Zn1-O2	91.5(2)	O2-P1-O3	109.1(4)
-O4	2x 2.143(5)	-O1	1.523(6)	O3-Zn1-O4	88.3(2)	O2-P1-O1	112.1(3)
		C2-O5	1.225(6)	O3-Zn1-O4	91.7(2)	O2-P1-O1	112.6(4)
		-O4	1.276(8)	O2-Zn1-O4	89.1(3)		

Tabelle A.19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\text{Cd}((\text{HO})\text{O}_2\text{PCH}_2\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CdPAA2dH).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Cd1-O3	2x 2.284(7)	P1-O3	1.51(1)	O3-Cd1-O2	87.5(3)	O2-Cd1-O4	95.0(3)
-O2	2x 2.290(7)	-O2	1.517(9)	O3-Cd1-O2	92.5(3)	O3-P1-O2	110.4(5)
-O4	2x 2.326(7)	-O1	1.535(9)	O3-Cd1-O4	89.1(3)	O3-P1-O1	111.2(5)
		C2-O5	1.23(2)	O3-Cd1-O4	90.9(3)	O2-P1-O1	111.6(5)
		-O4	1.29(2)	O2-Cd1-O4	85.0(3)		

Tabelle A.20: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für α -Cd((HO)O₂PCH₂COOH)₂ (α -CdPAA2).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Cd1-O5	2.03(2)	C2-O5	1.26(2)	O5-Cd1-O3	110.3(7)	O7-Cd1-O1	76.4(5)
-O3	2.05(2)	-O4	1.27(1)	O5-Cd1-O6	102.0(7)	O7-Cd1-O10	68.5(5)
-O6	2.05(2)	P2-O7	1.50(2)	O5-Cd1-O7	88.6(6)	O1-Cd1-O10	79.2(5)
-O7	2.43(2)	-O6	1.51(1)	O5-Cd1-O1	88.7(6)	O3-P1-O1	112.8(9)
-O1	2.48(2)	-O8	1.52(1)	O3-Cd1-O6	95.3(6)	O3-P1-O2	108.2(9)
-O10	2.70(2)	C4-O10	1.23(2)	O3-Cd1-O1	99.0(7)	O1-P1-O2	108.2(8)
P1-O3	1.48(1)	-O9	1.26(1)	O3-Cd1-O10	92.1(6)	O7-P2-O6	105.9(9)
-O1	1.50(1)			O6-Cd1-O7	84.6(6)	O7-P1-O8	112.2(9)
-O2	1.50(1)			O6-Cd1-O10	83.6(6)	O6-P1-O8	114.6(8)

Tabelle A.21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für β -Cd((HO)O₂PCH₂COOH)₂ (β -CdPAA2).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Cd1-O3	2x 2.30(1)	C2-O5	1.231(7)	O3-Cd1-O4	89.7(3)	O7-Cd2-O2	90.5(3)
-O4	2x 2.32(1)	-O4	1.30(1)	O3-Cd1-O4	90.3(3)	O9-Cd2-O2	85.7(3)
-O8	2x 2.395(6)	P2-O7	1.505(7)	O3-Cd1-O8	86.3(3)	O9-Cd2-O2	94.3(3)
Cd2-O7	2x 2.190(9)	-O8	1.508(9)	O3-Cd1-O8	93.7(3)	O2-P1-O3	111.3(5)
-O9	2x 2.31(1)	-O6	1.525(8)	O4-Cd1-O8	85.6(3)	O2-P1-O1	111.0(5)
-O2	2x 2.310(7)	C4-O10	1.220(7)	O4-Cd1-O8	94.4(3)	O3-P1-O1	112.7(6)
P1-O2	1.52(1)	-O9	1.28(1)	O7-Cd2-O9	87.4(3)	O7-P2-O8	110.2(5)
-O3	1.524(8)			O7-Cd2-O9	92.5(3)	O7-P1-O6	110.6(5)
-O1	1.542(8)			O7-Cd2-O2	89.5(3)	O8-P1-O6	111.2(5)

Tabelle A.22: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Cu(H₂O)₆][Cu(O₃PCH₂CO₂)(H₂O)₂]₂ · 2 H₂O ([Cu3PAA2]).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Cu1-O7	2x 1.999(3)	P1-O1	1.488(5)	O7-Cu1-O8	89.1(2)	O6-Cu2-O1	87.9(2)
-O8	2x 2.011(3)	-O3	1.564(4)	O7-Cu1-O8	90.9(2)	O6-Cu2-O1	94.8(1)
-O9	2x 2.384(4)	-O2	1.565(4)	O7-Cu1-O9	85.0(1)	O5-Cu2-O1	91.4(2)
Cu2-O2	1.965(5)	C2-O5	1.238(8)	O7-Cu1-O9	95.0(1)	O5-Cu2-O1	100.7(2)
-O6	1.972(3)	-O4	1.244(8)	O8-Cu1-O9	89.3(1)	O1-Cu2-O1	84.4(1)
-O5	1.987(4)			O8-Cu1-O9	90.7(1)	O1-P1-O3	116.8(2)
-O1	2.018(5)			O2-Cu2-O6	86.4(2)	O1-P2-O2	108.3(2)
-O1	2.285(3)			O2-Cu2-O5	93.0(2)	O3-P1-O2	108.8(2)
				O2-Cu2-O1	99.8(1)		

Tabelle A.23: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Co}_3\text{PAA}_2\text{dH}$).

Atome	Abstand [\AA]	Atome	Abstand [\AA]	Atome	Winkel [$^\circ$]	Atome	Winkel [$^\circ$]
Co1-O10	2.017(7)	P1-O2	1.509(4)	O10-Co1-O7	103.7(2)	O11-Co2-O4	79.6(1)
-O7	2.070(7)	-O3	1.525(6)	O10-Co1-O3	94.8(2)	O2-Co3-O8	89.0(2)
-O2	2.073(8)	-O1	1.528(4)	O10-Co1-O5	82.2(2)	O2-Co3-O4	95.9(3)
-O3	2.177(5)	C2-O5	1.283(5)	O7-Co1-O2	85.2(2)	O2-Co3-O1	87.1(2)
-O5	2.39(1)	-O4	1.326(4)	O7-Co1-O3	77.3(2)	O2-Co3-O12	90.8(3)
Co2-O9	1.951(6)	P2-O7	1.468(6)	O2-Co1-O3	94.0(2)	O8-Co3-O6	88.0(2)
-O3	2.041(7)	-O6	1.513(4)	O2-Co1-O5	89.8(2)	O8-Co3-O4	71.3(3)
-O6	2.055(8)	-O8	1.540(5)	O3-Co1-O5	95.4(2)	O8-Co3-O12	110.5(3)
-O11	2.097(4)	C4-O10	1.269(6)	O9-Co2-O6	88.50(2)	O6-Co3-O4	80.2(3)
-O7	2.226(5)	-O9	1.330(5)	O9-Co2-O11	93.9(2)	O6-Co3-O1	95.3(2)
-O4	2.470(7)			O9-Co2-O7	88.0(2)	O6-Co3-O12	93.2(3)
Co3-O2	2.040(8)			O9-Co2-O4	88.9(2)	O4-Co3-O1	99.4(3)
-O8	2.04(1)			O3-Co2-O6	94.7(2)	O1-Co3-O12	79.3(3)
-O6	2.129(8)			O3-Co2-O11	89.4(2)	O2-P1-O3	109.7(3)
-O4	2.22(1)			O3-Co2-O7	76.8(2)	O2-P1-O1	107.2(4)
-O1	2.24(1)			O3-Co2-O4	106.4(2)	O3-P1-O1	115.8(3)
-O12	2.447(8)			O6-Co2-O7	99.1(3)	O7-P2-O6	110.8(3)
				O6-Co2-O4	76.0(3)	O7-P2-O8	110.7(3)
				O11-Co2-O7	105.4(2)	O6-P2-O8	118.0(3)

Tabelle A.24: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $\text{Cd}_6(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_4$ (Cd6PAA4).

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
Cd1-O8	2.208(9)	P1-O1	1.47(1)	O8-Cd1-O3	83.6(3)	O6-Cd2-O6	76.8(3)
-O3	2.221(6)	-O3	1.510(9)	O8-Cd1-O5	86.7(3)	O1-Cd2-O7	86.6(2)
-O5	2.247(6)	-O2	1.54(1)	O8-Cd1-O2	111.7(3)	O7-Cd2-O6	91.9(3)
-O2	2.254(9)	C2-O4	1.19(2)	O8-Cd1-O3	87.8(3)	O4-Cd3-O10	100.3(3)
-O7	2.373(9)	-O5	1.31(2)	O3-Cd1-O2	85.0(3)	O4-Cd3-O10	79.7(3)
-O3	2.380(9)	P2-O6	1.471(8)	O3-Cd1-O7	80.7(3)	O4-Cd3-O8	92.6(3)
Cd2-O2	2.244(9)	-O7	1.52(1)	O3-Cd1-O3	88.2(3)	O4-Cd3-O8	87.4(3)
-O9	2.267(8)	-O8	1.532(9)	O5-Cd1-O2	106.5(3)	O10-Cd3-O8	90.9(3)
-O6	2.291(9)	C4-O10	1.30(1)	O5-Cd1-O7	106.8(3)	O10-Cd3-O8	89.1(3)
-O1	2.409(7)	-O9	1.35(2)	O5-Cd1-O3	83.0(3)	O10-Cd4-O4	79.3(3)
-O7	2.458(9)			O2-Cd1-O7	79.3(3)	O10-Cd4-O4	100.7(3)
-O6	2.467(7)			O7-Cd1-O3	79.4(3)	O10-Cd4-O1	80.9(3)
Cd3-O4	2.209(8)			O2-Cd2-O6	96.6(3)	O10-Cd4-O1	99.1(3)
-O10	2.30(1)			O2-Cd2-O1	85.4(3)	O4-Cd4-O1	96.6(3)
-O8	2.486(7)			O2-Cd2-O7	77.6(3)	O4-Cd4-O1	83.4(3)
Cd4-O10	2.213(8)			O2-Cd2-O6	101.4(3)	O1-P1-O3	115.3(5)
-O4	2.32(1)			O9-Cd2-O6	105.9(3)	O1-P1-O2	107.8(5)
-O1	2.511(8)			O9-Cd2-O1	77.9(3)	O3-P1-O2	117.6(5)
				O9-Cd2-O7	82.6(3)	O6-P2-O7	111.2(5)
				O9-Cd2-O6	94.8(3)	O6-P2-O8	109.7(5)
				O6-Cd2-O1	105.6(3)	O7-P2-O8	111.0(5)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP1415 „Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen (KNG) - Präparation, Charakterisierung und in-situ-Untersuchung der Bildungsmechanismen“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) angefertigt. Ich danke der DFG für die finanzielle Unterstützung und die Ermöglichung dieser Arbeit. Angefertigt wurde die Arbeit an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (Berlin) im Fachbereich „1.3 Strukturanalytik“.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Rademann für die Betreuung der Arbeit und die Erstellung des Erstgutachtens. Herrn Prof. Kemnitz und Herrn Prof. Tremel danke ich für die Erstellung Ihrer Gutachten.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Emmerling für fünf Jahre großartiger Zusammenarbeit, vom Forschungspraktikum bis hin zur Doktorarbeit. Ich bin dankbar für Ihr Vertrauen, Ihren stetigen Zuspruch, Ihre permanente Hilfsbereitschaft und all die vielen Hilfestellungen.

Ich danke all meinen Kollegen aus dem Fachbereich und insbesondere der Synchrotrontruppe. Nur dank eurer Hilfe konnte ich mich in viele Bereiche einarbeiten, Dinge verstehen oder durchführen. Ich bin dankbar für die großartige, hilfsbereite und immer wieder lustige Zusammenarbeit.

Ich danke allen Praktikanten, Azubis und Studenten, die ich betreuen durfte und die mich mit Ihrer fleißigen Arbeit sehr unterstützt haben.

Ich danke Herrn Wenzel für die viele Hilfe bei technischen Problemen jedweder Art und bei dem Entwerfen von technischen Aufbauten. Herrn Dr.-Ing. Reinsch danke ich für die Durchführung der DTA-TG-Messungen und Frau Feldmann für die Anfertigung der REM-Aufnahmen. Frau Prof. Kolb und Frau Dr. Gorelik danke ich für die erfolgreiche Kooperation und für die Elektronenbeugungsmessungen. Ich danke Frau Klinger, Herrn Hirsch und der gesamten Werkstatt für das Entwerfen und Anfertigen der Mahlbecher und des Multiklaven. Ich danke Frau Röder für das Anfertigen der Pulverpresse. Mein Dank gilt Frau Dr. Buzanich, Herrn Dr. Reinholz und Herrn Dr. Riesemeyer für die Durchführung der EXAFS-Messungen und die Hilfe bei der Auswertung. Herrn Prinz danke ich für die Hilfe bei allen IT-Fragen und Frau Zimathies für die BET-Messungen. Für das Durchführen der Elementaranalysen danke ich Frau Dr. Zehl und Frau Odoj.

Publikationsliste

- [1] **Mechanochemical synthesis and characterisation of two new Bismuth metal organic frameworks**
L. Tröbs, M. Wilke, W. Szczerba, U. Reinholz, F. Emmerling
CrystEngComm **2014**, *16*, 5560-5565.
- [2] **Direct *in situ* investigation of milling reactions using combined X-ray diffraction and raman spectroscopy**
M. Wilke[‡], L. Batzdorf[‡], F. Fischer[‡], K. J. Wenzel, F. Emmerling
Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 1799-1802.
- [3] **Synthesis, structure determination, and formation of a theobromine : oxalic acid 2:1 cocrystal**
F. Fischer, G. Scholz, L. Batzdorf, M. Wilke F. Emmerling
CrystEngComm **2015**, *17*, 824-829.
- [4] **Cadmium phenylphosphonates: preparation, characterisation and *in situ* investigation**
M. Wilke, L. Batzdorf, F. Fischer, K. Rademann, F. Emmerling
RSC Adv. **2016**, *6*, 36011-36019.
- [5] **The structure and *in situ* synthesis investigation of isomorphic mono-nuclear molecular metal phenylphosphonates**
M. Wilke, A. G. Buzanich, U. Reinholz, K. Rademann, F. Emmerling
Dalton Trans. **2016**, *45*, 9460-9467.
- [6] **Fast and efficient synthesis of a host guest system: A mechanochemical approach**
M. Wilke, M. Klimakow, K. Rademann, F. Emmerling
CrystEngComm. **2016**, *18*, 1096-1100.
- [7] **The crystallisation of copper(II) phenylphosphonates**
M. Wilke, A. Kabelitz, T. E. Gorelik, A. G. Buzanich, U. Reinholz, U. Kolb, K. Rademann, F. Emmerling
DaltonTrans. **2016**, *45*, 17453-17463.
- [8] **Divalent metal phosphonates – new aspects for syntheses, *in situ* characterization and structure solution**
M. Wilke, S. Bach, T. E. Gorelik, U. Kolb, W. Tremel, F. Emmerling

Z. Kristallogr. - Cryst. Mater. **2017**, *232*, 209-222.

- [9] **Warming up for mechanosynthesis - temperature development in ball mills during synthesis**

M. Wilke[‡], H. Kulla[‡], F. Fischer[‡], M. Röllig, C. Maierhofer, F. Emmerling
Chem. Commun. **2017**, *53*, 1664-1667.

- [10] **Crystal structure and *in situ* investigation of a mechanochemical synthesized 3D zinc *N*-(phosphonomethyl)glycinate**

M. Wilke, A. Kabelitz, A. Zimathies, K. Rademann, F. Emmerling
J. Mater. Sci. **2017**, *eingereicht*.

- [11] **Crystalline bilayers unzipped and reziped: Solid-state reaction cycle of a metal-organic framework with triple rearrangement of intralayer bonds**

D. Matoga, K. Roztocki, M. Wilke, F. Emmerling, M. Oszejca, M. Fitta, M. Balanda
J. Am. Chem. Soc. **2017**, *eingereicht*.

[‡]Diese Autoren haben einen gleichen Beitrag zu dieser Arbeit.

Vorträge

Crystallisation of transition metal phosphonates - a mechanochemical approach

Heinrich Heine University Düsseldorf (HHU), Düsseldorf, Deutschland, Institutskolloquium, 2016

Berlin, den

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 126/2014 am 18.11.2014 angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den